



**Universidade de
Aveiro
2005**

Departamento de Química

**Adelaide João Pinto Subprodutos da desinfecção da água para consumo
Catela da Silva Lopes humano**



**Adelaide João Pinto
Catela da Silva Lopes**

Subprodutos da desinfecção da água para consumo humano

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Métodos Instrumentais e Controlo de Qualidade Analítica, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Armando da Costa Duarte, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio logístico do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), no qual foi realizada a maioria do trabalho, mais concretamente no Laboratório de Engenharia Sanitária (LABES).

Aos meus pais.

o júri

presidente

Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutor Armando da Costa Duarte
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor José António Gomes Ferreira Menaia
Professor Associado Convidado da Universidade Independente

agradecimentos

Ao *Prof. Doutor Armando Duarte* e ao *Doutor José Menaia*, um agradecimento muito especial pela preciosa orientação científica, por todo o incentivo manifestado e pela incansável colaboração na realização deste estudo.

Às Águas do Algarve, S.A., e em especial à *Eng^a. Helena Lucas* e à *Doutora Maria do Rosário Coelho*, pelo interesse e disponibilidade que sempre apresentaram em colaborar no presente trabalho.

À *Prof^a. Maria João Rosa* pela simpatia, disponibilidade e conhecimentos transmitidos.

Ao *Laboratório Nacional de Engenharia Civil* por todos os meios disponibilizados para a realização deste estudo.

À *Dália, Elsa, Paulo, São e Vítor* por todo o apoio essencial à concretização deste mestrado.

Aos restantes membros do *Núcleo de Engenharia Sanitária* do LNEC que de alguma forma contribuíram para o presente trabalho.

À *Luísa* e à *Mónica* pela amizade demonstrada, não só durante este ano, mas desde sempre.

Aos *colegas da Universidade de Aveiro*, pelo incentivo e apoio manifestados durante uma parte difícil deste trabalho. Para a *Anabela* e para a *Lídia* um agradecimento muito especial!

Às minhas primas *Lucinha* e *Manecas* e à *Sandra*, que estão sempre presentes, de uma forma incansável.

À *Cláudia Madeira* pela ajuda cedida sempre que foi solicitada.

Aos *colegas de mestrado* pelo companheirismo demonstrado ao longo destes dois anos.

A toda a minha família, em especial aos *meus pais*, aos *meus tios* e aos *meus irmãos*, por todo o apoio.

palavras-chave

Água para consumo humano; Cloragem; Decaimento do cloro, Tri-halometanos; Subprodutos da desinfecção

resumo

O cloro é o oxidante mais utilizado na desinfecção da água para consumo humano. A formação de subprodutos é um problema associado a este processo, nomeadamente a produção de tri-halometanos. Estes, que incluem compostos tóxicos, resultam principalmente das reacções entre o cloro e os compostos que constituem a matéria orgânica natural da água. Um melhor conhecimento da relação existente entre as características da água, a cinética do decaimento do cloro e a formação de tri-halometanos pode ajudar as entidades que produzem e fornecem água a minimizar as concentrações de subprodutos, dando origem a água para consumo humano de melhor qualidade.

Neste trabalho foi estudada a cinética do decaimento do cloro em seis amostras de água (bruta, ozonizada e filtrada) provenientes de duas estações de tratamento de água para consumo humano – Alcantarilha e Tavira – sob condições estáticas e sob agitação. Os resultados obtidos para águas das duas estações de tratamento foram diferentes quanto à cinética de consumo de cloro e à produção e especiação de tri-halometanos, assim evidenciando a existência de diferenças entre as características da matéria orgânica natural das águas. Foi ainda demonstrado que, para além de acelerar a velocidade de consumo de cloro, a existência de um regime de mistura no seio da água influencia a quantidade e a especiação dos tri-halometanos formados.

keywords

Drinking water; Chlorination; Chlorine decay; Trihalomethanes; Disinfection byproducts

abstract

Chlorine is the oxidant most widely used in the disinfection of drinking water. An associated problem to this technique is the formation of by-products, including trihalomethanes (THM). These include toxic compounds, which result from reactions between chlorine and natural organic matter. A better understanding of the relationship between the water characteristics, the chlorine decay kinetics and THM formation can help the utilities to minimize the DBP concentrations, providing drinking water with better quality.

In this work chlorine consumption kinetics and THM formation were studied in raw and treated (ozonated and filtrated) waters with comparable levels of dissolved organic carbon from two water treatment plants in the Algarve: Alcantarilha and Tavira. Experiments were carried out under static and dynamic conditions. Results differed in the amount and species of formed THM within the types of water and between the waters from the two treatment plants, thus demonstrating differences in their natural organic matter characteristics. In addition, an influence of mixing on chlorine decay rates and in trihalomethane formation and speciation was found for all studied waters.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1	Introdução	1
1.1	Produção e abastecimento de água com qualidade para consumo humano	1
1.2	Sistema de tratamento e abastecimento de água do Algarve	3
1.3	Objectivos e metodologia	4
1.4	Organização da dissertação	5
2	Revisão do estado actual de conhecimentos	7
2.1	Considerações gerais	7
2.2	Tratamento da água nas Estações de tratamento de água	7
2.2.1	Desinfecção	9
2.2.1.1	Desinfectante residual	13
2.2.1.2	Decaimento do cloro	14
2.3	Subprodutos da desinfecção	15
2.4	Factores que influenciam a formação de subprodutos da cloragem	18
2.4.1	Tipo e dose de desinfectante	19
2.4.2	Temperatura, pH e tempo de contacto	19
2.4.3	Presença de bromo	20
2.4.4	Composição da água	20
2.5	Matéria orgânica natural	21
2.5.1	Caracterização da matéria orgânica natural	23
2.6	Relação entre matéria orgânica natural e subprodutos	24
2.7	Efeito dos subprodutos da desinfecção na saúde pública	26
2.8	Controlo na formação de subprodutos da desinfecção	28
2.8.1	Remoção dos precursores de subprodutos da desinfecção	29
2.8.2	Manipulação das condições de desinfecção	29
2.8.3	Remoção dos subprodutos após a sua formação	30
3	Materiais e métodos	31
3.1	Reagentes	31
3.2	Amostras das águas em estudo	32
3.3	Ensaio analítico	32
3.3.1	Medição do pH	32
3.3.2	Determinação da condutividade	33
3.3.3	Determinação da oxidabilidade	33
3.3.4	Análise de nitratos	34

3.3.5	Determinação do cloro residual	34
3.3.6	Caracterização espectrofotométrica das amostras.....	35
3.3.7	Determinação do carbono orgânico dissolvido	35
3.3.8	Análise de tri-halometanos.....	37
3.4	Descrição dos ensaios experimentais	37
3.4.1	Estudo do decaimento do cloro.....	37
3.4.1.1	Determinação das constantes cinéticas.....	38
3.4.2	Avaliação da demanda de cloro das águas	39
3.4.3	Avaliação do potencial de formação de tri-halometanos	39
4	Resultados e discussão	41
4.1	Características das águas	41
4.2	Consumo de cloro.....	46
4.2.1	Demanda de cloro.....	46
4.2.2	Cinética do decaimento do cloro.....	47
4.2.3	Influência da agitação no decaimento do cloro.....	48
4.3	Formação de trihalometanos	51
4.3.1	Potencial de formação	51
4.3.2	Formação de tri-halometanos para tempos de contacto de 1 e 8 horas....	55
4.3.3	Efeito da agitação na formação de tri-halometanos.....	57
5	Conclusões	63
6	Bibliografia	65

Índice de figuras

Figura 1-1. Evolução da taxa de morte por febre tifóide nos EUA (CDC, 2000).	2
Figura 1-2. Diagrama de fluxo do tratamento nas ETAs de Alcantarilha e de Tavira.....	4
Figura 2-1. Compostos considerados como principais precursores de tri-halometanos (Blatchey III <i>et al.</i> , 2003).....	26
Figura 3-1. Instrumentação e montagem utilizadas no estudo do decaimento do cloro sob regime de agitação e em condições estáticas.....	38
Figura 4-1. Evolução das concentrações de COD e da correspondente A_{254} ao longo do tratamento.	43
Figura 4-2. Evolução dos valores de SUVA ao longo do tratamento.	44
Figura 4-3. Espectros de UV das águas bruta, ozonizada e filtrada das ETA de Alcantarilha e Tavira.....	45
Figura 4-4. Evolução da demanda de cloro ao longo do tratamento, global e por mg/L de COD.....	46
Figura 4-5. Evolução da concentração de cloro ao longo do tempo.	47
Figura 4-6. Evolução das concentrações de cloro ao longo do tempo para a água bruta das ETAs de Alcantarilha e de Tavira em ensaios sob condições estáticas e com agitação.....	49
Figura 4-7. Constantes cinéticas (k_1 e k_2) do decaimento do cloro para os três tipos de água em amostras estáticas e agitadas.	50
Figura 4-8. PFTHM e correspondentes valores de SUVA, COD, demanda de cloro e oxidabilidade.....	52
Figura 4-9. Relação entre o PFTHM e o COD, oxidabilidade, A_{254} , demanda de cloro e SUVA ₂₅₄	53
Figura 4-10. Contribuição percentual das diferentes espécies analisadas para o total de THM formados.....	54
Figura 4-11. Potencial de formação de THM por unidade de carbono.....	55
Figura 4-12. Concentração de THM totais, após 1 e 8 horas de contacto sob condições estáticas.	57
Figura 4-13. Efeito da agitação na formação de THM às 1 e 8 horas de contacto, nas amostras de água da ETA de Alcantarilha.....	59
Figura 4-14. Efeito da agitação na formação de THM às 1 e 8 horas, nas amostras de água da ETA de Tavira.....	59

Figura 4-15. Contribuição percentual de cada espécie de THM formada, após 8 horas de contacto nas amostras de água da ETA de Alcantarilha.....	60
Figura 4-16. Contribuição percentual das espécies THM formadas após 8 horas de contacto, nas amostras de água da ETA de Tavira.	61

Índice de quadros

Quadro 2-1. Desinfectantes utilizados no tratamento de água para consumo humano....	10
Quadro 2-2. Modelos da cinética de decaimento do cloro.	15
Quadro 2-3. Valores limite estabelecidos pela EPA, pela UE e pela OMS para alguns subprodutos (Richardson <i>et al.</i> , 2002; Nikolaou <i>et al.</i> , 2002).....	27
Quadro 4-1. Características das águas bruta, ozonizada e filtrada das ETAs de Alcantarilha e Tavira.....	42
Quadro 4-2. Constantes cinéticas do decaimento do cloro.....	48
Quadro 4-3. Constantes cinéticas do decaimento do cloro nas amostras sob agitação. ..	49
Quadro 4-4. Potencial de formação de THM das águas bruta, ozonizada e filtrada das ETAs de Alcantarilha e Tavira.....	51
Quadro 4-5. Concentração de THM formados, após 1 e 8 horas, em condições estáticas.	56
Quadro 4-6. Concentração de THM formados após 1 e 8 horas de contacto sob agitação.	58

Abreviaturas

COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CT	Concentração x tempo de contacto
DHBA	Ácido 3,5-di-hidroxibenzóico
d.i.	Diâmetro interno
DL	Decreto-lei
DPD	N,N-dietil-p-fenilenediamina penta-hidratado
GAC	Granular activated carbon (carvão activado granulado)
HAA	Ácidos halo-acéticos
HPSEC	High-Performance-Size-Exclusion Chromatography (Cromatografia líquida de alta eficiência de exclusão por tamanhos)
EPA	Environmental Protection Agency
ETA	Estação de Tratamento de Água
EUA	Estados Unidos da América
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
MON	Matéria orgânica natural
NCI	National Cancer Institute
OMS	Organização Mundial de Saúde
OXD	Oxidabilidade
PDMS	Polimetilsiloxano
PFTHM	Potencial de formação de tri-halometanos
R.P.M.	Rotações por minuto
SFA	Sulfato ferroso amoniacal
SPME	Solid Phase Micro Extraction (micro-extracção em fase sólida)
SUVA	Specific UV absorption (absorção específica no UV)
THM	Tri-halometanos
TTHM	Tri-halometanos totais (soma das quatro espécies)
UE	União Europeia

1 Introdução

1.1 Produção e abastecimento de água com qualidade para consumo humano

Para além de assegurar o fornecimento ininterrupto de água, as empresas que produzem e distribuem água para consumo humano têm que garantir que a água que chega às nossas torneiras tem a qualidade exigida pela aceitabilidade do consumidor e pelo imperativo de não causar problemas de saúde pública.

Assim, os processos utilizados na produção, transporte e distribuição de água para consumo humano têm que garantir que esta tenha boas características organolépticas (e.g., turvação, cheiro, cor, sabor) e de salubridade.

Na produção, estas características são satisfeitas pela aplicação de processos de tratamento que removem da água captada (água bruta) as partículas em suspensão e os compostos que nesta se encontrem dissolvidos e possam comprometer as características organolépticas ou a saúde do consumidor devido a contaminações com compostos tóxicos (e.g., pesticidas, hidrocarbonetos) ou microrganismos patogénicos (e.g., *Vibrio cholerae*, *Salmonella typhi*, *Cryptosporidium parvum*).

Destes processos, a desinfecção é um dos mais importantes, porquanto previne a ocorrência de situações que maior probabilidade têm de causar problemas de saúde pública. Esta importância é relevada pelos impactos positivos que a introdução da desinfecção da água trouxe para a saúde pública. Nos Estados Unidos da América (EUA) a prática da cloração (desinfecção da água por adição de hipoclorito ou Cl_2 gasoso) das águas de consumo resultou numa dramática redução na incidência e mortes por doenças infecciosas (CDC, 2000), nomeadamente as devidas à cólera, à hepatite A e à febre tifóide (Figura 1-1.).

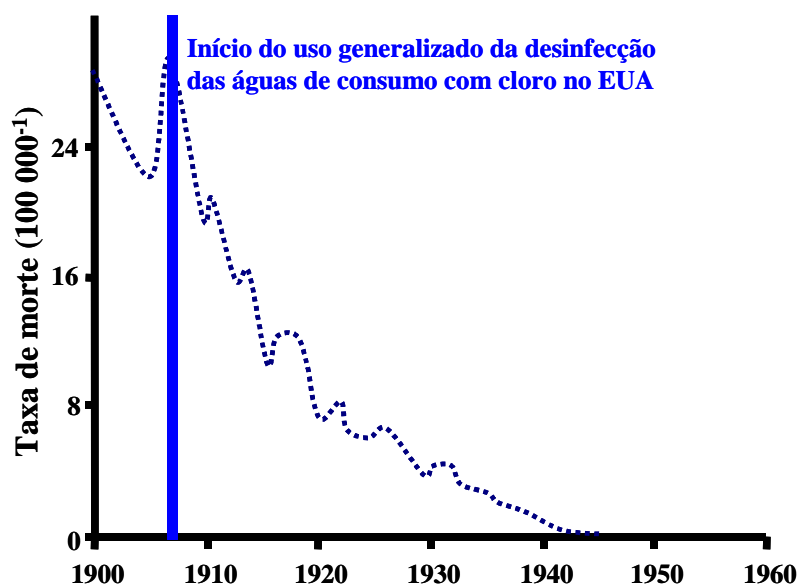


Figura 1-1. Evolução da taxa de morte por febre tifóide nos EUA (CDC, 2000).

Contudo, embora os benefícios da cloração da água se encontrem bem demonstrados, o uso de cloro não é inofensivo. Das reacções do cloro (HOCl e OCl^-) com os compostos que constituem a matéria orgânica natural (MON) presente na água resulta a formação de um elevado número de espécies organocloradas tóxicas, das quais as mais conhecidas são genericamente designadas por tri-halometanos (THM).

A formação deste tipo de compostos é sobretudo dependente da dose de cloro utilizada e dos teores e natureza da MON presente. Por esta razão interessa compreender as condições e mecanismos associados à formação de THM como resultado da cloração, particularmente no referente a situações concretas, uma vez que as características das águas, para além de sofrerem flutuações sazonais, variam com o tipo (superficiais ou subterrâneas) e entre águas brutas.

Neste trabalho foram estudados o consumo de cloro e a consequente formação de THM em amostras de água brutas e tratada (águas de processo) colhidas em Junho de 2004 de duas das Estações de Tratamento de Água (ETAs) da empresa Águas do Algarve, SA.

1.2 Sistema de tratamento e abastecimento de água do Algarve

O fornecimento de quase toda a água consumida no Algarve é hoje assegurado pela empresa Águas do Algarve, SA. Esta empresa, que resultou da fusão das Águas do Barlavento Algarvio, SA e das Águas do Sotavento Algarvio, SA, trata e fornece água aos municípios de Albufeira, Castro Marim, Faro, Lagoa, Lagos, Loulé, Olhão, Portimão, São Brás de Alportel, Silves, Tavira, Vila do Bispo e Vila Real de Santo António.

Para tratamento de água a empresa Águas do Algarve, SA dispõe das ETAs de Alcantarilha, de Tavira, do Beliche e das Fontaínhas. Destas, as duas primeiras são as mais importantes e foram destas as águas estudadas neste trabalho.

A ETA de Alcantarilha tem uma capacidade máxima de produção de 259 000 m³/dia e é alimentada a partir da albufeira do Funcho.

Em termos gerais, a água da barragem do Funcho é uma água alcalina, que apresenta valores de nitritos, nitratos, ferro dissolvido, manganês e dureza total abaixo dos valores máximos admissíveis impostos no DL n.º 236/98 de 1 de Agosto para as águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano (ANEXO I). Também os valores de turvação, carbono orgânico total (COT) e percentagem de saturação de oxigénio dissolvido são normalmente baixos. No entanto, nos meses de chuva estes três parâmetros podem atingir níveis relativamente elevados. Em relação à qualidade microbiológica, esta água encontra-se praticamente isenta de contaminações. Contudo, a profundidades mais elevadas pode surgir contaminação fecal e presença de esporos de clostrídeos ou de salmonelas (Teixeira, 2001).

A ETA de Tavira é alimentada por água proveniente das albufeiras de Odeleite e Beliche e tem uma capacidade máxima de produção de 190 000 m³/dia.

A barragem de Odeleite encontra-se ligada por um túnel à do Beliche. A água captada nesta última barragem cumpre todos os limites fixados no DL 236/98 (ANEXO I) em termos de nitritos, nitratos, ferro dissolvido, manganês e dureza total. Os valores de turvação, COT e percentagem de saturação de oxigénio dissolvido são normalmente baixos. Tal como na barragem do Funcho, nos meses de chuva estes três parâmetros podem atingir níveis relativamente elevados. Em relação à qualidade microbiológica, a água apresenta também uma contaminação relativamente baixa. Em termos de contaminação fecal e presença de esporos de clostrídeos ou salmonelas não se tem

conhecimento de contaminações deste tipo, até porque ao contrário do que acontece na Barragem do Funcho, não existe criação de animais nas proximidades da barragem, o que poderia ocasionar contaminações de origem fecal.

Em ambas as ETAs o tratamento da água é feito por processos convencionais, incluindo sequencialmente as fases de desinfecção primária (pré-oxidação) com ozono, coagulação/floculação/decantação, filtração e desinfecção final com cloro (Figura 1-2.).

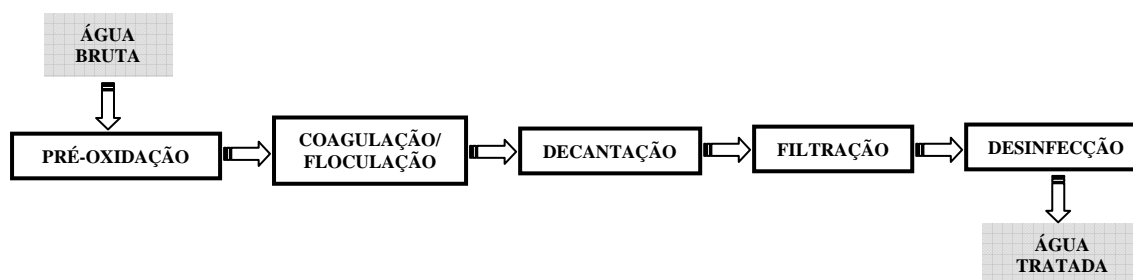


Figura 1-2. Diagrama de fluxo do tratamento nas ETAs de Alcantarilha e de Tavira.

1.3 Objectivos e metodologia

O presente trabalho teve por objectivo principal contribuir para um melhor conhecimento da relação existente entre os teores e natureza da MON de águas naturais utilizadas na produção de água para consumo humano, o consumo de cloro e consequente formação de THM durante o processo de cloragem.

Mais concretamente este estudo sobre a problemática da cloragem foi aplicado à água bruta e às águas de processo das ETAs de Alcantarilha e de Tavira.

Especificamente, o objectivo referido contempla:

- o estudo do consumo de cloro e da sua relação com a produção de THM nas águas em estudo;
- a obtenção de dados sobre as características da MON das duas águas associadas ao consumo de cloro e à produção de THM.

Para a elaboração do presente estudo adoptou-se a seguinte metodologia:

1. Pesquisa bibliográfica e síntese de conhecimentos relacionados com: i) o tratamento da água para consumo humano; ii) a formação de subprodutos organoclorados durante a desinfecção; iii) o efeito destes na saúde pública; iv) os factores que influenciam a formação de THM e v) as formas para minimizar a sua formação.
2. Desenho, planeamento e execução de trabalho experimental.
3. Análise dos resultados obtidos e sua interpretação.
4. Integração de resultados e inferência de conclusões.

1.4 Organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em quatro capítulos, para além deste inicial que tem como objectivo fazer uma introdução genérica ao tema em estudo.

No capítulo 2 é descrito de uma forma sucinta o conhecimento actual sobre o tratamento da água para consumo humano. Foca-se principalmente o processo de desinfecção e a consequente formação de subprodutos. É ainda mencionada a relação existente entre os subprodutos e a matéria orgânica existente na água.

No capítulo 3 descrevem-se os meios e metodologias utilizadas na realização do trabalho experimental.

Os resultados obtidos durante toda a investigação experimental, assim como a respectiva análise e discussão, encontram-se descritos no capítulo 4.

No capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões obtidas da experimentação realizada e algumas sugestões para um trabalho futuro.

2 Revisão do estado actual de conhecimentos

2.1 Considerações gerais

As águas naturais destinadas ao consumo humano são geralmente sujeitas a um processo de tratamento que, para além de remover as partículas em suspensão, na fase de desinfecção promove a destruição ou inactivação de microrganismos patogénicos que possam estar presentes (Montgomery, 1985; Margolin, 1996; EPA, 1999a).

No entanto, se por um lado o desinfectante apresenta benefícios do ponto de vista microbiológico, por outro, ocorrem reacções entre o desinfectante e a MON que originam subprodutos indesejáveis. Alguns destes são cancerígenos e vários estudos epidemiológicos e experimentação com animais têm sugerido a sua ligação a problemas na reprodução e desenvolvimento (Boccelli *et al.*, 2003). Assim, é de todo o interesse aprofundar o conhecimento sobre as condições e mecanismos subjacentes à formação de subprodutos durante a cloragem, nomeadamente no que se refere aos teores e natureza da NOM da água. Deste modo, será possível otimizar os processos de tratamento das ETAs de forma a reduzir a quantidade de subprodutos formados.

2.2 Tratamento da água nas Estações de Tratamento de Água

Antes de dar entrada nas redes de adução e distribuição, a água é submetida a uma série de tratamentos de forma a garantir a produção de uma água com elevada qualidade físico-química e bacteriológica.

O tratamento utilizado na maioria das ETAs compreende uma série de processos que incluem a desinfecção primária (pré-oxidação), a coagulação, a floculação / decantação, a filtração e a desinfecção final.

Durante a desinfecção primária as substâncias presentes, nomeadamente as que constituem a MON, os micropoluentes e metais passam por um processo de pré-oxidação. O ozono e o cloro são os oxidantes normalmente utilizados nesta fase.

A coagulação promove, através da adição de um coagulante químico, a agregação das partículas em suspensão em flocos de maior dimensão. Após a floculação segue-se a decantação, também designada por clarificação. Nesta fase são removidas muitas das partículas em suspensão, incluindo parte significativa da carga microbiana (Berger, 2000) que não foi destruída na desinfecção primária a montante. Também uma fracção dos compostos orgânicos que são precursores de subprodutos são eliminados nesta operação (Westerhoff *et al.*, 2004).

Seguidamente, a filtração (filtração rápida) remove a quase totalidade das partículas em suspensão ainda presentes na água decantada. Nesta fase, a água decantada passa através de filtros de areia que retêm os sólidos em suspensão.

Os sistemas de tratamento convencionais têm a desinfecção final como última operação unitária. Nesta são aplicadas doses de desinfectante eficazes na inactivação de microrganismos (e.g., que se desenvolveram nos filtros de areia a montante) e num excesso que proporciona uma concentração residual de desinfectante na água (desinfectante residual) que é debitada nos sistemas de adução e distribuição.

Algumas ETAs dispõem de processos complementares de tratamento destinados à remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) e de micropoluentes (e.g., pesticidas, cianotoxinas). Estes processos consistem principalmente no uso de carvão activado e na filtração em membranas.

Os processos com carvão activado baseiam-se na adsorção dos micropoluentes às partículas deste material. Tal pode ser conseguido adicionando carvão activado em pó à água a montante da operação de decantação, onde o carvão é removido, ou tratando a água em filtros com leito de carvão activado granulado (GAC).

Na filtração em membrana as partículas em suspensão ou em solução são retidas nas membranas (Berger, 2000 ; Thorsen, 1999). Neste processo, a remoção de partículas depende da dimensão dos poros das membranas, pelo que podem ser consideradas:

- microfiltração: remoção de partículas com uma dimensão acima de 1 μm , o que inclui células de alguns microrganismos;

- ultrafiltração: remoção de partículas coloidais com dimensões da ordem ou acima de 0,1 μm .
- nanofiltração: remoção de compostos de dimensão molecular, incluindo compostos orgânicos de baixo peso molecular e iões divalentes como cálcio e sulfato.

2.2.1 Desinfecção

Desde 1854 que é conhecida a eficácia do cloro na destruição ou inactivação dos microrganismos patogénicos presentes na água (Montgomery, 1985). Em 1908 foi implementado nos Estados Unidos o uso regular de cloro na desinfecção da água (cloragem). Em 1912, a prática da cloragem teve um grande aumento devido à introdução do cloro líquido (Montgomery, 1985).

Nos dias de hoje existem casos em que são utilizados outros tipos de desinfectantes (Quadro 2-1.), tais como o dióxido de cloro, as cloraminas e o ozono. Além destes agentes químicos, utilizam-se também processos não químicos como as radiações ultra-violeta.

Para além de razões económicas e práticas, a eficácia de cada desinfectante e a formação de subprodutos indesejáveis derivados da sua acção oxidante são os principais factores que determinam a escolha do tipo de desinfecção a aplicar no tratamento da água (Montgomery, 1985).

Embora com tendência a aumentar devido a novos desenvolvimentos tecnológicos, a utilização de radiação UV tem ainda pouca aplicação devido à sua baixa eficiência e segurança na inactivação de microrganismos existentes na água à escala industrial (EPA, 1999a).

Em relação aos métodos químicos, o permanganato de potássio é o menos utilizado devido ao seu baixo poder desinfectante. Os custos associados à aplicação do ozono contribuem para que também este tipo de desinfecção seja o menos comum, apesar de se tratar de um composto bastante eficiente na inactivação de microrganismos.

O dióxido de cloro apresenta também elevada eficiência na inactivação de microrganismos. No entanto envolve a formação de iões clorito e clorato, o que constitui a principal desvantagem para a sua aplicabilidade (EPA, 1999b).

Quadro 2-1. Desinfectantes utilizados no tratamento de água para consumo humano.

<u>Desinfectante</u>	<u>Vantagens</u>	<u>Desvantagens</u>
Cloro	<ul style="list-style-type: none"> -Oxida ferro, manganês e sulfuretos. -Controla a cor, o sabor e o paladar. -Biocida eficiente. -É o desinfectante mais barato, mais fácil de utilizar e mais conhecido. -Permite ser utilizado como desinfectante residual. -Pode ser utilizado na forma de hipoclorito de sódio e de cálcio. 	<ul style="list-style-type: none"> -Origina subprodutos halogenados e clorato -Pode conferir cheiro e sabor à água. -Menos eficiente em meio básico. -Forma subprodutos biodegradáveis que podem promover o crescimento microbiano no transporte e distribuição.
Dióxido de cloro	<ul style="list-style-type: none"> -Mais eficiente que o hipocloroso e cloraminas na inactivação de vírus, <i>Cryptosporidium</i> spp. e <i>Giardia</i> spp. -Oxida ferro, manganês e sulfuretos. -Menor formação de subprodutos halogenados. -Poder desinfectante não é afectado pelo pH. -Permite ser utilizado como desinfectante residual. 	<ul style="list-style-type: none"> -Formação de clorito e clorato. -Menos económico. -Decompõe-se sob a acção da luz solar. -Deve ser produzido no local de aplicação. -Pode dar origem a odores.
Ozono	<ul style="list-style-type: none"> -Mais eficiente que o cloro, cloraminas e dióxido de cloro na inactivação de vírus, <i>Cryptosporidium</i> spp. e <i>Giardia</i> spp. -Oxida o ferro, o manganês e os sulfuretos. -Reduz a turvação. -Controla a cor, o sabor e o paladar. -Requer pouco tempo de contacto. -Na ausência de bromo não se formam subprodutos halogenados. -Desinfecção não influenciada pelo pH. 	<ul style="list-style-type: none"> -Equipamento e gastos energéticos dispendiosos. -É corrosivo e tóxico. -Maior produção de subprodutos biodegradáveis que podem promover o crescimento microbiano durante o transporte.
Cloraminas	<ul style="list-style-type: none"> -Menor formação de subprodutos halogenados. -Deacimento relativamente lento.. -Permite ser utilizado como desinfectante residual. 	<ul style="list-style-type: none"> -Menor poder desinfectante que o cloro, o ozono e o dióxido de cloro. -Não oxidam o ferro, o manganês e os sulfuretos. -Menos eficientes a elevados valores de pH. -Preparadas no local de utilização. -Tem com subproduto cancerígeno a <i>N</i>-nitrosodimetilamina
Permanganato de potássio	<ul style="list-style-type: none"> -Oxida o ferro e o manganês. -Oxida compostos que causam odor e paladar. -É fácil de transportar, armazenar e aplicar. -É utilizado para controlar a formação de THM e outros produtos. 	<ul style="list-style-type: none"> -Requer longos tempos de contacto. -Tem tendência para dar uma coloração rosa à água. -É tóxico a doses elevadas.
Radiação ultravioleta	<ul style="list-style-type: none"> -Eficiente na inactivação de vírus e bactérias. -Ausência da formação de subprodutos da desinfecção. 	<ul style="list-style-type: none"> -Pouco eficaz na inactivação de <i>Cryptosporidium</i> spp. e <i>Giardia</i> spp. -Eficiência diminuída pela turvação

A monocloramina não é utilizada nos processos de desinfecção das ETAs devido ao seu relativamente baixo poder desinfectante. Contudo, porque forma menores concentrações de tri-halometanos (THM) apresenta uma taxa de decaimento mais lenta, o seu uso como desinfectante residual tem tido algum incremento. Tal justifica-se sobretudo porque facilita a satisfação da legislação quanto aos níveis admissíveis de THM (os únicos subprodutos para que existem limites legais na maioria dos países).

A monocloramina apresenta um baixo potencial de oxidação, sendo portanto pouco reactiva com a matéria orgânica existente na água, originando assim menores concentrações de subprodutos indesejáveis. Por outro lado, devido à sua menor reactividade são mais estáveis (decaimento lento da sua concentração) quando utilizados como desinfectante residual, tendo actualmente um incremento na sua utilização para este efeito nos Estados Unidos da América (IWSA, 1997; Walker, 2003). Para além destas vantagens, as cloraminas são pouco dispendiosas em relação aos restantes desinfectantes alternativos ao cloro e, quando correctamente aplicadas, não proporcionam o sabor e o cheiro desagradáveis existentes nas desinfecções com cloro (Richardson, 1998; Donnermais *et al.*, 2003).

As cloraminas são formadas fazendo reagir cloro e amónia. Na mistura destes, a amónia é adicionada na forma de cloreto de amónia, sulfato de amónia ou amónia aquosa. A amónia reage com o ácido hipocloroso e origina as três espécies de cloraminas referidas nas seguintes equações (Richardson, 1998; Walker, 2003):

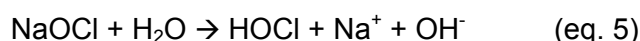
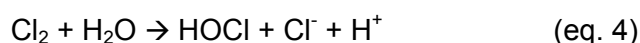


A predominância de cada uma destas reacções e, portanto, dos respectivos produtos, depende do pH e do quociente cloro:amónia ($\text{Cl}_2:\text{NH}_3$). Baixos valores de pH (3-6) e elevados quocientes $\text{Cl}_2:\text{NH}_3$ (7-9:1) facilitam a formação das espécies mais cloradas (dicloramina e tricloramina). Aos níveis de pH (7,0 – 9,5), que normalmente ocorrem na água em tratamento, a monocloramina é a principal espécie produzida (Walker, 2003). No entanto, as outras espécies também são formadas, embora a concentrações relativamente baixas. Assim, quando é referida a desinfecção com cloraminas,

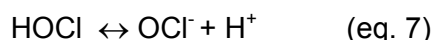
pressupõe-se que a monocloramina é a espécie predominante no processo (Richardson, 1998).

Todavia, o uso de monocloramina também envolve a produção de subprodutos tóxicos (e.g., THM, *N*-nitrosodimetilamina) e o cloro continua a ser o desinfectante mais utilizado. Este desinfectante apresenta vantagens que lhe proporcionam uma preferência em relação aos restantes. Para além de possuir uma boa eficiência de desinfecção, é eficaz mesmo quando se encontra em concentrações residuais (EPA, 1999b). Tem ainda a vantagem de ser económico, de fácil utilização e reconhecido como bom desinfectante (Palacios *et al.*, 2000).

O hipoclorito de sódio é o composto mais utilizado no tratamento da água, a par do hipoclorito de cálcio e do cloro gasoso. Na água estes compostos formam ácido hipocloroso (HOCl) de acordo com as seguintes reacções:



O ácido hipocloroso produzido dissocia-se segundo a seguinte equação:



Tanto o ácido hipocloroso como o ião hipoclorito actuam como desinfectantes. No entanto, o primeiro é mais eficiente, pois devido ao seu baixo peso molecular e a não ter cargas penetra mais facilmente nas células microbianas (Margolin, 1996; Palacios *et al.*, 2000). Por esta razão, a eficácia dos desinfectantes clorados é influenciada pelo pH da água em tratamento. Dada a constante de equilíbrio do ácido hipocloroso ($\text{pK}_a = 7,3$), a desinfecção é mais eficiente em meio ácido (EPA, 1999b). As espécies referidas (HOCl e OCl^-) são normalmente designadas por cloro residual livre (APHA, 1998). O cloro residual total inclui, para além das espécies referidas, espécies em que o cloro se encontra na forma de cloraminas (cloro residual combinado). Contudo, o cloro residual combinado é geralmente uma parte menor do total, pelo que no contexto deste trabalho, a fracção livre é operacionalmente designada por cloro residual.

Para além de, a concentrações relativamente elevadas, poder conferir cheiro e sabor desagradáveis à água, a formação de subprodutos indesejáveis é o maior problema associado a este tipo de desinfectante (IWSA, 1997). A sua reacção com compostos orgânicos presentes na água tem como produtos compostos organoclorados (e.g., THM, ácidos haloacéticos, halocetonas). Destes, os mais problemáticos são os THM, devido à sua toxicidade e poder carcinogénico (Singer, 1999; Palacios *et al.*, 2000). Embora sejam produzidos em quantidades vestigiais, a sua formação é maior com doses mais elevadas de desinfectante (Müller, 1998).

Em determinadas circunstâncias, das mesmas reacções podem resultar clorofenóis (e.g., 2-clorofenol; 2,4-diclorofenol) que podem conferir odores desagradáveis à água.

2.2.1.1 Desinfectante residual

Em Portugal e em muitos outros países, como é o caso dos Estados Unidos da América (EUA) (Clement, 1999), é comum o desinfectante residual ser o cloro. O cloro residual é utilizado com a finalidade de contrariar a viabilidade e a proliferação dos microrganismos que escapam ao processo de tratamento ou, sobretudo, possam contaminar os sistemas por infiltração ou durante os trabalhos de manutenção e reparação das redes de transporte e distribuição.

A manutenção de concentrações efectivas de desinfectante residual na água transportada pelos sistemas de adução e distribuição é geralmente feita adicionando um excesso de cloro no processo de tratamento (desinfecção final). Para manutenção das concentrações adequadas de cloro residual em toda a extensão de muitos sistemas é necessário adicionar cloro em pontos da rede de distribuição (recloragem) para repor o que foi consumido a montante dos sítios de recloragem.

Nestas operações o cloro é mais frequentemente adicionado na forma de NaOCl, que é utilizado em quantidades que produzam HOCl e OCl⁻ (cloro residual livre) a uma concentração global de 0,2 a 2 mg/L. No entanto, recentemente tem surgido bastante interesse no uso de cloraminas como desinfectante residual. Em termos de eficácia de desinfectante, as cloraminas apresentam um nível inferior ao cloro livre, contudo, a sua estabilidade é muito superior, o que permite manter uma concentração residual durante longos períodos de tempo.

2.2.1.2 Decaimento do cloro

Ao longo do sistema de distribuição o teor de cloro residual não se mantém constante. A concentração desta espécie diminui ao longo do seu percurso devido não só a reacções existentes na própria água mas também a outras que ocorrem nas paredes das condutas. Este tipo de reacção pode ocorrer tanto em tubagens novas como em tubagens com alguns anos, que podem apresentar biofilme e material resultante de corrosão, no caso de condutas metálicas.

O decaimento do cloro ocorrente no seio da água apresenta duas fases distintas, uma muito rápida no início, seguida de uma outra mais lenta. A fase rápida deve-se essencialmente à oxidação de compostos facilmente oxidáveis, incluindo espécies inorgânicas como é o caso da amónia, do ferro, do manganês e dos sulfuretos. Por outro lado, também existem na água compostos menos reactivos, como os constituintes da MON, que são os responsáveis pelo consumo mais lento do cloro (Vieira and Coelho, 2000). São vários os factores que podem influenciar o decaimento do cloro no seio da água. A velocidade do consumo de cloro é mais rápida quando a temperatura e os teores de MON são elevados (Powell et al., 2000b; Hallam *et al.*, 2003).

Uma vez que para assegurar a qualidade da água é importante a manutenção contínua de uma concentração adequada de cloro residual ao longo do sistema de distribuição, é importante compreender o comportamento deste desinfectante.

O decaimento do cloro nas redes de distribuição tem sido objecto de muitos estudos que conduziram a vários modelos propostos para descrever a sua cinética. Destes, os mais comuns descrevem o decaimento do cloro segundo um modelo de primeira ordem. Neste caso a concentração de cloro decai exponencialmente com o tempo. No entanto, estudos mais recentes apresentam novos modelos: modelo de ordem n , de primeira ordem limitada, de primeira ordem paralela e de segunda ordem (Quadro 2-2.) (Clark, 1998; Powell et al., 2000a).

O modelo de segunda ordem é o único modelo que apresenta a cinética do decaimento dependente das concentrações dos reagentes (cloro e restantes espécies que com ele reagem). No modelo de ordem n , a velocidade da reacção é proporcional à concentração de cloro remanescente elevada à potência n . O modelo de primeira ordem limitada assume que a concentração de cloro diminui até um certo limite e depois não ocorre mais reacção. O modelo de primeira ordem paralela divide as reacções em dois grupos

distintos, um em que ocorrem reacções rápidas, e ao qual corresponde um k_1 , e outro referente a reacções lentas, que apresenta um k_2 . Estes dois grupos apresentam decaimentos de primeira ordem (Vieira and Coelho, 2000; Powell et al., 2000a).

Quadro 2-2. Modelos da cinética de decaimento do cloro.

MODELO	EQUAÇÃO	PARÂMETROS AJUSTÁVEIS
Primeira ordem	$C = C_0 \exp(-kt)$	k
Segunda ordem	$C = C_0 (1-R)/(1-R \cdot \exp(-ut))$	R, u
Ordem n	$C = (-kt(n-1) + (1/C_0)^{(n-1)})^{-1/(n-1)}$	k, n
Primeira ordem limitada	$C = C^* + (C_0 - C^*) \exp(-kt)$	C^* , k
Primeira ordem paralela	$C = C_0 \times \exp(-k_1 t) + C_0 (1-x) \exp(-k_2 t)$	k_1 , k_2 , x

Legenda

C – concentração de cloro (mg/L)

C_0 – concentração inicial de cloro (mg/L)

C^* - concentração inicial de cloro que se mantém sem reagir

R – parâmetro de ajustamento

u – parâmetro de ajustamento

k – constante cinética total

k_1 – primeira constante cinética

k_2 – segunda constante cinética

n – ordem da reacção

x – fracção reactiva responsável pela consumo inicial de cloro (varia entre 0 e 1)

2.3 Subprodutos da desinfecção

A água bruta contém matéria orgânica composta por uma mistura heterogénea de substâncias, incluindo ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, aminoácidos, hidratos de carbono, lípidos e ácidos orgânicos. Os ácidos húmicos e fúlvicos são predominantes e constituem os principais precursores dos subprodutos formados através de reacções com o desinfectante, como se descreve seguidamente:



Quadro 2-3. Principais subprodutos formados pelos desinfetantes utilizados.

Classe	
Subprodutos halogenados	
Tri-halometanos	Clorofórmio, bromodiclorometano
Outros halo-alcenos/alcenos	Tetracloreto de carbono, pentacloropropeno
Ácidos halo-mono-carboxílicos	Ácido tricloroacético, ácido dicloro-hidroxi-benzóico, ácido 2-cloropropenóico
Ácidos halo-di-carboxílicos	Ácido cloro-hidroxi-dicarbóxico
Ácidos halo-tri-carboxílicos	Ácido 2-cloro-3-dicarbóxi-2-buténico
MX e análogos	3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX), ácido (E)-2-cloro-3-(ciclorometil)-4-oxobuténico
Haloacetonas	1,1,1-tricloropropenona
Halo-nitrilos	Dicloroacetatnitrilo, clorato de cianogénio
Haloaldeídos	Tricloroacetaldéido
Haloálcoois	Cloroisobutanol
Haloamidas	2,2-dicloroacetamida
Haloésteres	Acetato de 1-clorotanol
Halo-fenóis/aromáticos	2-clorofenol, clorobenzeno
Halo-nitrometanos	Cloropirrina (tricloronitrometano)
Subprodutos não halogenados	
Ácidos mono e di-carboxílicos	Ácido hexaédico, ácido propenodióico, ácido benzóico
Ácidos carboxílicos heterocíclicos	Ácido 5-metil-2-furanocarboxílico
Ácidos ciano-carboxílicos	Ácido 3-cianopropenóico
Nitrilos	Benzeno-acetonitrilo
Fenóis/aromáticos	Metil-fenol, benzeno
Aldeídos, cetonas e álcoois	Formaldeído, benzaldeído, 3-metil-2-pentenoa, 2-etoxi-1-hidroximetano
Outros compostos heterocíclicos	1,4-dioxano
Organo	
Compostos inorgânicos	Peróxido de hidrogénio, bromato
Aldeídos e ceto-aldeídos	Formaldeído, hexanal, glicol benzaldeído, glicol de metil
Cetonas	Acetona, 3-hexanona, dimetilglioxal
Ácidos mono-carboxílicos	Ácido acético, ácido heptanóico, ácido benzóico
Ácidos di e tri-carboxílicos	Ácido oxálico, Ácido 3-carboxi-pentenedióico
Aldo-ácidos e ceto-ácidos	Ácido glicólico, ácido pirúvico
Hidroxi-ácidos	Ácido hidroxi-butenedióico
Fenóis/aromáticos	Tolueno
Álcoois, ésteres e alcenos	4-etil-1,3-benzenodiol, benzoato de metil, decano
Nitrilos	Benzenoacetnitrilo
Compostos heterocíclicos	3,4-dimetil-tetra-hidro-furano
Difácula de cloro	
Compostos inorgânicos	Clorato
Ácidos mono e di-carboxílicos	Ácido butanóico, ácido benzóico, ácido butenedióico
Halo-ácidos	Ácido dicloro-acético
Halo-cetonas	1,1,3,3-tetracloropropenona
Compostos aromáticos	1-cloroetil-dimetilbenzeno, 1-metilbafaleno
Aldeídos e ésteres	Propenal, Ácido hexanodióico, éster dicetil
MX e EMX	3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX), ácido (E)-2-cloro-3-(ciclorometil)-4-oxobuténico
Cloraminas	
Tri-halometanos	Clorofórmio, bromodiclorometano
Ácidos halo-mono-carboxílicos	Ácido dicloro-acético, ácido 2,3-dicloropropenóico
Ácidos halo-di-carboxílicos	Ácido 2,2-dicloropropenedióico
Halo-ácidos	Ácido dicloro-acético
MX e EMX	3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX), ácido (E)-2-cloro-3-(ciclorometil)-4-oxobuténico
Haloacetonas e haloaldeídos	1,1-dicloropropenona
Halo-nitrilos	Dibromoacetatnitrilo, clorato de cianogénio
Halo-nitrometanos	Cloropirrina (tricloronitrometano)
Haloaldeídos	Tricloroacetaldéido
Haloésteres	Éter clorometil-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)
Haloálcoois	1-cloro-2,2-di-hidroxi-propeno
Haloamidas	2,2-dicloroacetamida
Haloésteres	Acetato de 1-clorotanol
Halo-fenóis/aromáticos	2-clorofenol, clorobenzeno

O Quadro 2-3 apresenta exemplos de subprodutos formados durante o processo de cloração em ETAs e em laboratório por reacção do cloro com substâncias húmicas. Alguns subprodutos, como o dicloroetilbenzeno, formam-se apenas na presença de doses relativamente elevadas de desinfectante, superiores às normalmente utilizadas em estações de tratamento (Richardson, 1998).

Os teores resultantes de subprodutos situam-se mais frequentemente entre 1 ng/L e 100 µg/L, sendo os THM e os ácidos haloacéticos (HAA) os que normalmente ocorrem a níveis mais elevados. Na generalidade dos casos o clorofórmio e o ácido dicloroacético são os subprodutos predominantes (Richardson, 1998). No entanto, na presença de bromo, o bromofórmio e outros compostos bromados podem atingir concentrações superiores (Nikolaou *et al.*, 1999, Richardson, 1998).

Desde a sua identificação em 1974, o clorofórmio e os outros THM permanecem como um dos mais problemáticos grupos de subprodutos orgânicos existentes em águas desinfectadas com cloro (Stevens *et al.*, 1976; Babcock and Singer, 1979; Richardson *et al.*, 2002). Para além de ocorrerem a concentrações mais elevadas, os THM apresentam fortes propriedades carcinogénicas (Richardson, 1998; Nikolaou *et al.*, 1999; Frimmel and Jahnel, 2003). É esta a razão pela qual a Organização Mundial de Saúde (OMS) prescreve, e se encontram fixados por lei, limites máximos admissíveis de THM nas águas para consumo humano. Na Europa este limite é actualmente de 150 µg/L e baixará para 100 µg/L em 2008, conforme estabelece a Directiva n.º 98/83/CE do Conselho, de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano.

Os THM compreendem o seguinte grupo de quatro compostos voláteis:

CHCl_3	- Triclorometano (clorofórmio)
CHCl_2Br	- Bromodiclorometano
CHClBr_2	- Dibromoclorometano
CHBr_3	- Tribromometano (bromofórmio)

Os limites máximos admissíveis impostos pela legislação relativa à qualidade da água para consumo humano correspondem à soma das concentrações destes quatro compostos.

Os HAA são compostos não voláteis e representam normalmente a segunda classe dominante de subprodutos. Já foram identificados 80 ácidos monocarboxílicos clorados, 39 halodicarboxílicos e 2 halotricarboxílicos, sendo o ácido dicloroacético e o tricloroacético os que predominam (Frimmel and Jahnel, 2003).

Mas, para além dos THM e dos ácidos carboxílicos halogenados, os subprodutos da desinfecção com cloro incluem outros grupos de subprodutos, tais como halofuranonas, halocetonas, halonitrilos, haloaldeídos, haloálcoois, haloamidas, haloésteres, halonitrometanos e aromáticos halogenados (Richardson, 1998; Nikolaou *et al.*, 1999; Nikolaou *et al.*, 2002). Contudo, apesar de já ter sido identificada uma diversidade destes subprodutos, não é possível tirar ainda conclusões sólidas quanto ao risco que acarretam para o consumidor, uma vez que são ainda insuficientes os dados disponíveis. No entanto sabe-se que as halocetonas e os haloaldeídos já identificados apresentam propriedades mutagénicas. Não existem, contudo, dados sobre a sua toxicidade que permitam estimar o seu efeito na saúde pública. Para além disso, são desconhecidas as concentrações e frequência a que ocorrem, o que fragiliza as conclusões de alguns estudos que os apontam como muito problemáticos (Richardson, 1998).

Os subprodutos da desinfecção podem também incluir compostos não halogenados (*e.g.*, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, compostos aromáticos). Destes, o benzeno é cancerígeno e o tolueno é altamente tóxico, o que levou a “Environmental Protection Agency dos EUA” (EPA) a estabelecer limites máximos para a sua presença em águas para consumo humano (Richardson, 1998).

2.4 Factores que influenciam a formação de subprodutos da cloragem

As espécies e a concentração dos subprodutos formados dependem largamente das condições a que ocorre a desinfecção, nomeadamente da: i) dose de cloro (concentração e tempo de contacto); ii) da temperatura; iii) do pH e iv) da composição da água (*e.g.*, concentração e natureza da MON) (Peters *et al.*, 1980; Pourmoghaddas and Stevens, 1995; Nikolaou *et al.*, 2002).

Nas ETAs, a quantidade e variedade de subprodutos formados é maior na desinfecção primária da água bruta (antes da aplicação de qualquer outro processo de tratamento) do que na desinfecção final, em que devido às operações de tratamento a montante

(e.g., coagulação/floculação/decantação, filtração) é menor a quantidade de compostos orgânicos na água em tratamento. Por seu turno, mercê da menor concentração utilizada de desinfectante (desinfectante residual), a formação de subprodutos é geralmente menor durante o transporte e distribuição da água, o que pode, contudo, ser contrariado por longos tempos de residência da água nos sistemas de adução e/ou distribuição.

2.4.1 Tipo e dose de desinfectante

O oxidante utilizado na desinfecção relaciona-se directamente com os subprodutos formados neste processo. Por exemplo, em águas desinfectadas com cloro é comum encontrar uma grande percentagem de THM enquanto que no caso das cloraminas os níveis de THM encontrados são mais baixos e na desinfecção com ozono não se formam estes compostos. Os compostos oxidados não halogenados, como os aldeídos e os ácidos carboxílicos, não são produzidos durante a desinfecção com cloraminas mas quando este processo de tratamento é efectuado utilizando ozono ou cloro já é normal encontrar este tipo de subprodutos (EPA, 1999b).

Por outro lado e como seria de esperar, numa mesma água maiores consumos de desinfectante conduzem à formação de uma maior quantidade de subprodutos, o que também se aplica no caso da existência de recloração (Rodriguez *et al.*, 2004).

2.4.2 Temperatura, pH e tempo de contacto

As mudanças de temperatura da água ocorrem muitas vezes devido a variações sazonais e contribuem para diferenças na formação de subprodutos. A temperaturas mais elevadas, as reacções são mais rápidas e, consequentemente, é mais rápido o consumo de desinfectante, condições que implicam a utilização de maiores quantidades de desinfectante. Assim, das maiores doses aplicadas de desinfectante resulta um acréscimo na formação de subprodutos (Nikolaou *et al.*, 1999). No entanto, também pode ocorrer a diminuição de alguns compostos, tais como dihaloacetoneitrilos e halocetonas que se decompõem a elevadas temperaturas (Nikolaou *et al.*, 2000).

O pH da água constitui outro factor que influencia a produção de subprodutos halogenados. O aumento do pH conduz a acréscimos da produção de THM e a um

decréscimo da formação de HAA (Pourmoghaddas and Stevens, 1995; Nikolaou *et al.*, 1999). Também a formação de halocetonas é menor para valores de pH elevados (Nikolaou *et al.*, 2002).

O tempo de contacto apresenta diferentes efeitos nas diversas classes de subprodutos formados. As concentrações de THM e de HAA aumentam com o tempo (Nikolaou *et al.*, 2002). Sabe-se que geralmente 70% dos THM são formados durante as primeiras 6 horas de reacção (Pourmoghaddas and Stevens, 1995). Por outro lado, as concentrações de subprodutos voláteis como os haloacetónitros e as halocetonas diminuem à medida que o tempo de contacto aumenta, resultado da hidrólise e de reacções com o desinfectante residual (Nikolaou *et al.*, 2002).

2.4.3 Presença de bromo

A desinfecção de águas que apresentem compostos de bromo leva à formação de compostos organobromados, que podem ocorrer a concentrações superiores à de compostos simplesmente clorados (Nikolaou *et al.*, 1999). Quando a concentração de bromo é suficientemente elevada, as espécies predominantes na água são o bromofórmio e o ácido dibromoacético (Pourmoghaddas and Stevens, 1995; Nikolaou *et al.*, 1999), que podem mesmo ser produzidos a concentrações superiores às do clorofórmio e do ácido dicloroacético, subprodutos predominantes na desinfecção com cloro (Richardson, 1998). Mesmo quando as concentrações de cloro são muito superiores às de bromo, este compete favoravelmente com o cloro na formação de HAA (Cowman and Singer, 1996; Wu and Chadik, 1998). O bromo reage muito mais rapidamente com a NOM do que o cloro. Enquanto a reacção bromo/NOM ocorre em segundos, a reacção cloro/NOM decorre em minutos (Westerhoff *et al.*, 2004).

2.4.4 Composição da água

O teor e a natureza da MON da água, são os factores que mais influenciam a produção de subprodutos na desinfecção. Particularmente quando são utilizadas águas superficiais, estes factores podem ser influenciados pela ocorrência de chuvas, que promovem a lixiviação da matéria orgânica dos solos e, deste modo, o aumento da

concentração e a variação da composição do COT da água bruta (Nikolaou *et al.*, 1999) e, conseqüentemente, da quantidade e natureza dos subprodutos formados.

2.5 Matéria orgânica natural

A MON é uma matriz complexa de material orgânico existente em águas naturais, tanto subterrâneas como superficiais (Chiang *et al.*, 2002). A MON, cuja fracção solúvel é normalmente quantificada como carbono orgânico dissolvido (COD), é constituída principalmente por substâncias húmicas resultantes da degradação biológica da lenhina existente nas bacias hidrográficas. Para além do material húmico, também proteínas, polissacarídeos, lípidos e hidratos de carbono contribuem para a sua constituição (Stumm, 1981). Como o próprio nome indica a MON tem origem natural, logo, a sua composição e as suas características químicas dependem muito dos processos biogeoquímicos envolvidos no ciclo do carbono entre os sistemas terrestres e aquáticos, ou seja, a matéria orgânica depende da sua origem e das variações sazonais (Croué, 2001).

São várias as fracções que constituem a MON (Marhaba and Van, 2000; Swietlik *et al.*, 2004):

- Ácidos húmicos: substâncias húmicas que precipitam a pH 1;
- Substâncias hidrofóbicas ácidas: ácidos fúlvicos, ácidos carboxílicos alifáticos (C5-C9), ácidos carboxílicos aromáticos (1 e 2 anéis), fenóis (1 e 2 anéis);
- Substâncias hidrofóbicas alcalinas: substâncias húmicas retidas nas resinas XAD-8 a pH ~7, aminas aromáticas (1 e 2 anéis) excepto piridina, substâncias proteicas;
- Substâncias hidrofóbicas neutras: mistura de hidrocarbonetos, álcoois alifáticos (>C5), amidas, ésteres, cetonas, aldeídos; ácidos carboxílicos alifáticos de longa cadeia (>C9), ácidos carboxílicos aromáticos (> 3 anéis) e aminas;
- Substâncias hidrofílicas ácidas: ácidos carboxílicos alifáticos (<C5), ácidos carboxílicos polifuncionais, mistura de vários grupos ácidos hidroxilo;

- Substâncias hidrofílicas alcalinas: material proteico anfotérico (aminoácidos alifáticos, açúcares, peptídeos e proteínas), aminas alifáticas (<C9), piridina;
- Substâncias hidrofílicas neutras: aminas alifáticas com pequenas cadeias, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas; amidas alifáticas (<C5), álcoois polifuncionais, hidratos de carbono, amidas cíclicas, polissacarídeos.

A MON participa em diferentes reacções e processos que afectam a qualidade da água, sendo considerada como um dos principais factores que influencia a maioria, senão a totalidade, das fases de tratamento das águas para consumo humano (Bursill, 2001; Swietlik *et al.*, 2004). Os compostos orgânicos dão origem a um aumento da demanda de desinfectante e coagulante, reagem fortemente com os oxidantes dando origem a compostos halogenados e a material precursor de subprodutos, promovem o crescimento microbiano nas ETAs e nos sistemas de distribuição e podem controlar a mobilidade de metais e compostos hidrofílicos orgânicos, assim como a floculação de substâncias coloidais (Vuorio *et al.*, 1998; Nissinen *et al.*, 2001; Maurice *et al.*, 2002; Swietlik *et al.*, 2004).

Nos últimos tempos tem surgido um grande interesse em caracterizar a matéria orgânica existente na água e compreender os mecanismos do seu envolvimento nos processos de tratamento pois, um bom conhecimento das reacções que envolvem a MON pode conduzir a melhorias significativas na produção de água para consumo humano (Bursill, 2001; Swietlik *et al.*, 2004). Parâmetros como o peso molecular dos compostos orgânicos existentes, a demanda de cloro, a absorvância no UV, os grupos funcionais, a alcalinidade e a acidez devem ser estudados para que a água seja bem caracterizada (Chang *et al.*, 2001). No entanto, esta tarefa não é fácil e, além disso, não pode ser generalizada. As diferentes fracções que constituem a MON podem variar significativamente de uma água para outra devido à sua complexa natureza, que pode ser afectada por factores geográficos, geológicos, descargas municipais e industriais e pela própria origem da água. Por exemplo, num estudo desenvolvido por Marhaba (2000) a fracção ácida hidrofílica representa 53% do COD, no entanto, outros estudos apresentam valores entre 8 e 50% para esta fracção (Marhaba and Van, 2000; Korshin *et al.*, 1997).

2.5.1 Caracterização da matéria orgânica natural

Entre os vários métodos utilizados para a caracterização da matéria orgânica, a absorção no UV e a distribuição por pesos moleculares são bastante utilizados para este fim.

A matéria orgânica natural absorve radiação numa vasta gama de comprimentos de onda (λ), enquanto que a generalidade dos compostos inorgânicos não absorvem significativamente a λ superiores a aproximadamente 230 nm. Assim, a absorvância de águas naturais é um indicador semi-quantitativo da concentração de matéria orgânica existente na água (Korshin *et al.*, 1997). Os valores de absorvância a 254 nm (A_{254}) são normalmente utilizados para estimar os valores de COD, uma vez que existe uma boa correlação entre estes dois parâmetros. Por outro lado, a absorvância a 285 nm permite estimar a quantidade de compostos fúlvicos existentes na água (Chin *et al.*, 1994; Kalbitz *et al.*, 2000).

O conteúdo aromático da matéria orgânica é normalmente avaliado pela absorvância específica (SUVA - specific UV adsorption), ou seja, uma combinação da A_{254} e do COD ($SUVA_{254}=UV_{254}/COD$). Contudo, a presença de ligações duplas insaturadas e de interações π - π como as encontradas em compostos aromáticos podem ser reflectidas nos valores de absorvância de soluções de matéria orgânica no intervalo 254-280 nm (Kitis *et al.*, 2004). Assim, é também possível obter indicações sobre a aromaticidade das moléculas do COD a outros comprimentos de onda. É o caso dos valores de absorvância a 272 e 280 nm e do quociente 250/365 nm que não só dão informação sobre a aromaticidade, como também dos pesos moleculares (Chin *et al.*, 1994; Hautala *et al.*, 2000).

A $SUVA_{254}$ pode também dar indicação sobre a fracção de matéria orgânica predominante numa determinada água. Alguns estudos sobre a caracterização da matéria orgânica dissolvida verificaram que a fracção de ácidos húmicos apresenta uma SUVA entre 4 e 6, enquanto que valor da SUVA referente a ácidos fúlvicos encontra-se na ordem dos 3. Por outro lado, os ácidos hidrofílicos têm valores de SUVA na ordem dos 2 ou inferiores (Korshin *et al.*, 1997).

O peso molecular e a sua distribuição são factores importantes na caracterização da MON devido à relação que apresentam com o potencial de formação de subprodutos da desinfecção, com a capacidade de adsorver contaminantes orgânicos e inorgânicos, com a persistência da MON e com a capacidade de remoção durante o tratamento

(Peuravuori and Pihlaja, 1997; Nissinen *et al.*, 2001; Her *et al.*, 2002). Esta caracterização é normalmente feita por High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC), ou seja, cromatografia líquida de alta eficiência com separação por exclusão molecular. Neste método as moléculas maiores, que não conseguem penetrar em todos os poros da coluna são eluídas mais rapidamente que as mais pequenas, atingindo primeiro o detector (Vuorio *et al.*, 1998; Nissinen *et al.*, 2001).

2.6 Relação entre matéria orgânica natural e subprodutos

Nas últimas três décadas vários estudos têm sido realizados sobre a reactividade existente entre o desinfectante e a MON e a consequente formação de subprodutos halogenados.

Data de 1974 a primeira referência à relação existente entre o tipo de matéria orgânica natural existente em águas destinadas ao consumo humano e os compostos que advêm da reacção do cloro com esse tipo de material orgânico. A primeira publicação nesta área apresenta as substâncias húmicas como principais responsáveis pela formação de subprodutos (Stevens *et al.*, 1976).

As reacções entre a MON e o desinfectante são normalmente reacções de oxidação, em que ocorre a quebra das duplas ligações C=C, e/ou de substituição, sendo um grupo funcional substituído por uma molécula de halogéneo (Gallard and Gunten, 2002b; Westerhoff *et al.*, 2004).

O peso molecular da matéria orgânica e a sua hidrofobicidade são os factores mais avaliados na investigação realizada sobre a relação MON/ formação de subprodutos.

A maioria dos estudos refere que os compostos de menor peso molecular são os principais responsáveis pelos produtos formados durante a desinfecção (Chang *et al.*, 2001). A estes compostos estão normalmente associados elevados valores de SUVA, o que indica a existência de várias ligações duplas conjugadas capazes de reagir com o desinfectante e dar origem a subprodutos (Chang *et al.*, 2001). No entanto, também as fracções de ácidos húmicos de peso molecular intermédio podem dar origem a subprodutos como os THM (Nissinen *et al.*, 2001).

De uma maneira geral é aceite que os compostos hidrofóbicos de natureza ácida representam a fracção que mais contribui para a formação de subprodutos (Chang *et al.*, 2001), chegando mesmo a constituir 60-70% dos seus precursores (White *et al.*, 2003). Contudo, tal pode ser controverso pois outros estudos indicam que os THM derivam essencialmente dos compostos hidrofílicos, podendo os compostos hidrofóbicos ser os principais responsáveis pela formação de ácidos HAA (Marhaba and Van, 2000).

A MON apresenta uma certa concentração de estruturas aromáticas que são também consideradas como os principais precursores de subprodutos (Reckhow *et al.*, 1990; White *et al.*, 2003; Westerhoff *et al.*, 2004). Enquanto que a fracção fúlvica apresenta cerca de 14-19% de carbono aromático, os compostos húmicos contêm um maior teor de aromaticidade (30-35%) (Reckhow *et al.*, 1990).

Compostos aromáticos dão origem a maior formação de compostos halogenados do que os compostos alifáticos. No entanto, quando em anéis benzeno existem grupos carboxílicos ou metóxidos a sua reactividade é semelhante à das cadeias alifáticas. Compostos com grupos funcionais hidroxilo e amina apresentam elevado consumo de halogéneos e elevada formação de compostos halogenados (Gallard and Gunten, 2002b; Westerhoff *et al.*, 2004).

De todas as estruturas fenólicas identificadas nas substâncias húmicas, a estrutura meta-di-hidroxibenzeno (resorcinol) tem sido considerada como o principal precursor de THM (Amy *et al.*, 2000). No entanto, existem outras estruturas que também podem originar THM. Outros compostos fenólicos, β -dicetonas e alguns ácidos carboxílicos que podem ser convertidos em acetoácidos, tais como o ácido cítrico, são alguns exemplos (Larson *et al.*, 1979; Gallard and Gunten, 2002a). Em suma, estruturas com grupos fenólicos, cetónicos e metoxil constituem os grupos mais reactivos com o cloro (Hanna *et al.*, 1991; Gallard and Gunten, 2002a). Na Figura 2-1. apresentam-se alguns compostos que são conhecidos como os principais precursores de THM.

Como já foi dito anteriormente, o decaimento de cloro ocorre em duas fases distintas, uma primeira fase muito rápida e uma outra mais lenta. Estas duas fases podem depender de diferentes precursores de THM. Enquanto que as estruturas de resorcinol podem ser sobretudo responsáveis pela reacção inicial, mais rápida, os compostos fenólicos participam na reacção ocorrente na fase mais lenta da reacção (Gallard and Gunten, 2002a).

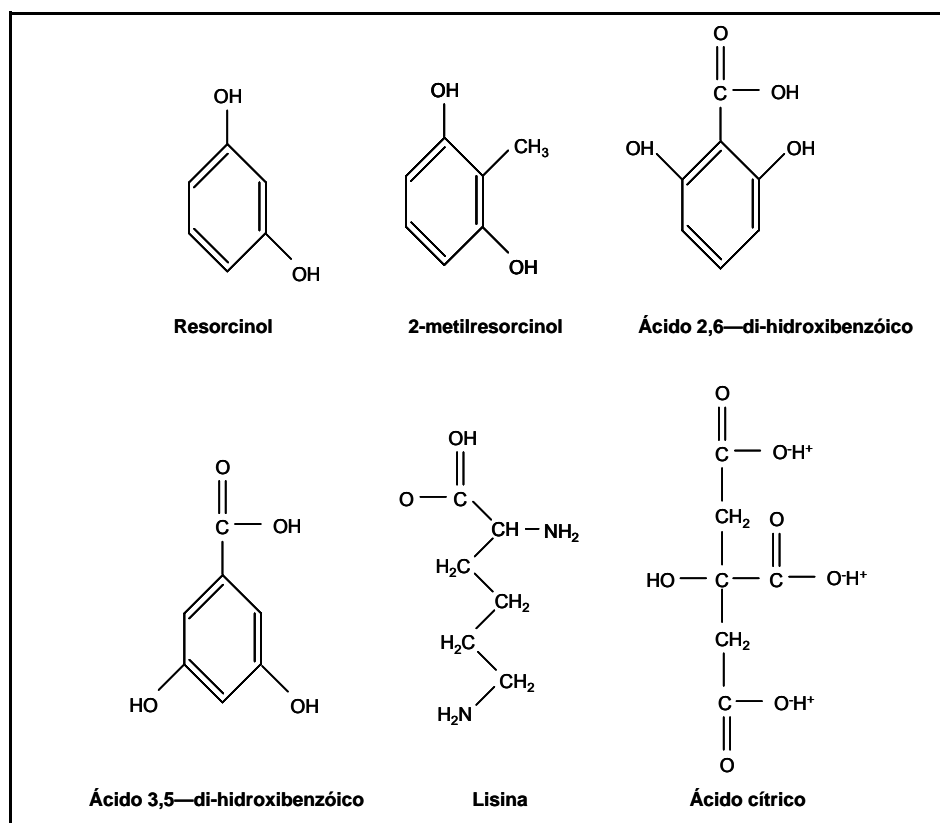


Figura 2-1. Compostos considerados como principais precursores de tri-halometanos (Blatchey III *et al.*, 2003).

2.7 Efeito dos subprodutos da desinfecção na saúde pública

Os primeiros trabalhos publicados sobre potenciais efeitos negativos de subprodutos da desinfecção na saúde pública remontam a 1976. Contudo, ainda hoje os dados existentes sobre o efeito dos subprodutos na saúde humana, tanto ao nível epidemiológico como toxicológico, são insuficientes para fundamentar avaliações comparativas do risco associado ao uso de cloro, ozono, cloraminas, dióxido de cloro ou desinfetantes combinados.

Em 1974 foi identificado o primeiro subproduto, o clorofórmio, em águas desinfetadas com cloro (Stevens *et al.*, 1976). Dois anos mais tarde o National Cancer Institute (NCI) dos EUA publicou resultados de um estudo realizado em animais de laboratório que associava a exposição ao clorofórmio com o cancro (Richardson *et al.*, 2002). Este assunto trouxe alguma preocupação e, em 1979, a EPA regulamentou os níveis máximos de THM nas águas de consumo para 100 µg/L (Richardson, 1998; Woo *et al.*, 2002).

Posteriormente, em 1998, este valor foi reduzido para 80 µg/L e foram ainda regulamentados os níveis máximos de HAA (ácidos monocloro, dicloro, tricloro, monobromo e dibromoacético), de bromatos e cloritos (Richardson *et al.*, 2002). No Quadro 2-3. encontram-se os valores estabelecidos pela EPA, pela União Europeia (UE) e pela OMS.

Quadro 2-3. Valores limite estabelecidos pela EPA, pela UE e pela OMS para alguns subprodutos (Richardson *et al.*, 2002; Nikolaou *et al.*, 2002).

Regulamentações da EPA	
Subprodutos	Valor limite (µg/L)
IHM totais	80
HAA totais	80
Bromato	10
Clorito	1000
Regulamentações da UE	
Subprodutos	Valor limite (µg/L)
IHM totais	150 até ao ano 2000 100 a partir de 2008
Bromato	10
Regulamentações da OMS	
Subprodutos	Valor limite (µg/L)
Clorofórmio	
Diclorobromometano	
Dibromoclorometano	100
Bromofórmio	100
Ácido dicloroacético	50
Ácido tricloroacético	100
Bromato	25
Clorito	200
Hidrato de cloral	10
Dicloroacetonitrilo	90
Tricloroacetonitrilo	
Tricloroacetonitrilo	1
Clorato de clorogénio	70
2,4,6-triclorofenol	200
Formaldeído	000

Os principais factores a considerar na caracterização do risco associado aos subprodutos formados são a concentração acumulada a que são ingeridos ao longo do tempo e a sua toxicidade. O poder carcinogénico dos subprodutos é muitas vezes o factor utilizado para avaliar o risco associado a estes compostos e estabelecer padrões para as águas de consumo. No entanto, é importante realçar que há evidência de que existem ainda outros efeitos não ligados directamente à formação de cancro, incluindo outros tipos de toxicidade crónica e problemas ao nível do aparelho reprodutor (Woo *et al.*, 2002).

Actualmente a literatura descreve cerca de 600 compostos derivados da desinfecção, mas é pouca informação relacionada com o risco inerente à sua exposição (Richardson *et al.*, 2002). Deste elevado número apenas 252 foram detectados em amostras de água de consumo e apresentam a sua estrutura química completamente caracterizada. Cerca de 209 dos compostos identificados já passaram por uma avaliação do seu efeito carcinogénico e apenas 20 foram considerados preocupantes, incluindo 4 halofuranonas, 5 haloalcanos, 6 halonitrilos, 2 halocetonas, 1 haloaldeído, 1 halonitroalcano e 1 dialdeído (Woo *et al.*, 2002).

Existe evidência de que, para além de estarem associados à incidência de cancro, os subprodutos da desinfecção originam problemas ao nível da reprodução e desenvolvimento, incluindo baixo peso dos recém-nascidos e abortos espontâneos. Estes estudos referem-se na sua maioria ao efeito derivado da ingestão de água desinfectada que representa a forma de exposição mais usual do ser humano aos subprodutos (Richardson *et al.*, 2002; Woo *et al.*, 2002). Contudo, existem outras formas de exposição, como a inalação e a absorção através da pele, que não podem ser ignoradas. Estudos recentes referem que, por exemplo, durante o banho podem ser transferidos para o corpo de uma pessoa cerca do dobro dos THM ingeridos em 2L de água (Richardson *et al.*, 2002).

A EPA tem vindo a identificar um número crescente de subprodutos e a indicar a necessidade da regulamentação das suas concentrações na água para consumo humano, mercê dos riscos que acarretam para a saúde pública (EPA, 1997).

2.8 Controlo na formação de subprodutos da desinfecção

Uma vez que as regulamentações aplicadas aos subprodutos da desinfecção apresentam cada vez maior rigor, têm sido conduzidos vários estudos com o intuito de desenvolver métodos que permitam um melhor controlo sobre os compostos formados durante a desinfecção da água e que apresentam efeitos negativos na saúde pública.

São três os métodos usualmente utilizados para controlar a formação dos subprodutos nos sistemas de abastecimento e distribuição de água: i) remoção dos precursores antes da desinfecção; ii) alteração das condições de desinfecção e iii) remoção dos subprodutos após a sua formação.

2.8.1 Remoção dos precursores de subprodutos da desinfecção

A remoção em maior ou menor grau dos precursores de subprodutos halogenados ocorre em alguns dos processos de tratamento.

Através da coagulação/floculação/decantação é possível diminuir as concentrações de substâncias húmicas e fúlvicas nas águas naturais. Este método seguido de decantação e filtração pode eliminar cerca de 60% de COT (Farren, 2003). Assim, a optimização deste processo constitui um meio de minimizar a formação de subprodutos da desinfecção final a jusante.

A ozonização quando aplicada no início do tratamento da água para consumo humano tem vindo a ser utilizada como forma de reduzir a formação de subprodutos. Durante a reacção com ozono ocorre a oxidação e a decomposição dos precursores de subprodutos, sendo grande parte da MON da água convertida em aldeídos e ácidos carboxílicos. A ozonização de ácidos húmicos e fúlvicos, pode diminuir o seu potencial de formação de THM (PFTHM) em 71% e 53%, respectivamente (Chang *et al.*, 2002; Chu *et al.*, 2002).

Nos últimos anos novas tecnologias de remoção de subprodutos têm vindo a ser introduzidas em muitas ETAs, nomeadamente a filtração em GAC e a nanofiltração, que é usada na eliminação de bromo, uma vez que nem a coagulação/floculação/decantação nem a filtração por GAC o fazem com eficiência (Richardson *et al.*, 2002).

O PFTHM pode ser reduzido entre 70% a 80% quando é aplicado o tratamento por filtração biológica seguido de ozonização (Siddiqui *et al.*, 1997).

2.8.2 Manipulação das condições de desinfecção

O uso de desinfectantes alternativos ao cloro apresenta-se como outra forma de controlar a formação de subprodutos halogenados. Como já foi referido anteriormente nem todos os oxidantes utilizados na desinfecção dão origem ao mesmo tipo e à mesma quantidade de subprodutos formados. Apesar do cloro apresentar mais vantagens que os restantes desinfectantes, hoje em dia o ozono e a monoclорamina são vistos como um possível substituto devido ao menor número de subprodutos a que aparentemente dão origem. Contudo, à medida que é investigada a produção de subprodutos da monoclорamina a

sua utilização alternativa vai sendo posta em causa e, por outro lado, o ozono não pode ser utilizado como desinfectante residual.

Para além da remoção dos precursores orgânicos dos subprodutos, a minimização da formação destes passa sobretudo pela optimização da dosagem de cloro para os níveis mínimos necessários, o que requer um bom e actualizado conhecimento do comportamento deste desinfectante em cada sistema de tratamento e distribuição (e.g., demanda e cinética do decaimento de cloro).

2.8.3 Remoção dos subprodutos após a sua formação

Uma vez formados os subprodutos podem ser removidos por vários métodos, tais como oxidação, arejamento, osmose inversa e adsorção em carvão activado.

A oxidação com ozono ou dióxido de cloro pode ser utilizada na remoção de THM. Também a radiação ultravioleta, como processo não químico, apresenta alguma eficiência na eliminação destes subprodutos, sendo mesmo mais eficiente que o ozono quando utilizados isoladamente. No entanto, a combinação ozono/UV apresenta-se como o tratamento mais eficaz, podendo baixar a concentração de THM para cerca de metade (Farren, 2003).

Também o arejamento se apresenta como uma forma de eliminar alguns subprodutos voláteis já formados. No entanto, a contaminação do ar e a remoção do desinfectante residual são efeitos negativos que podem ser originados neste tratamento.

Através de um processo de osmose inversa podem ser removidos 85% a 90% de todos os compostos orgânicos. Com as evoluções que têm surgido na tecnologia das membranas e com uma diminuição dos custos a elas associados, este método tem vindo a adquirir alguma importância no tratamento de águas para consumo humano (Nikolaou *et al.*, 1999).

Os sistemas de adsorção em carvão activado granulado (GAC), utilizados no tratamento da água, apresentam normalmente uma fase estacionária com o adsorvente (GAC) através da qual passa uma fase líquida com o contaminante a reter. Esta técnica apresenta a desvantagem de constituir um ambiente propício a contaminação microbiológica (Nikolaou *et al.*, 1999).

3 Materiais e métodos

3.1 Reagentes

Na preparação de soluções utilizou-se água desmineralizada com $0,1 \mu\text{Scm}^{-1}$ tratada em desmineralizador Interlab PVR-15 e os seguintes reagentes:

- KMnO_4 , permanganato de potássio, MERCK, p. a.
- H_2SO_4 , ácido sulfúrico 97%, MERCK, p.a.
- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, ácido oxálico, Riedel-de-Haën
- CH_3COOH , ácido acético glacial 100% MERCK, p.a.
- H_3PO_4 , ácido fosfórico 85% (p/v) MERCK, p.a.
- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$, 2,6-dimetilfenol, MERCK
- $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, ácido sulfâmico, BDHA
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, di-hidrogenofosfato de sódio hidratado, MERCK, p.a.
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, hidrogenofosfato di-sódio hepta-hidratado, MERCK, extra-puro
- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, EDTA dissódico, PRONALAB
- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, sulfato de *N,N*-dietil-*p*-fenilenediamina penta-hidratado (DPD), AnalaR
- $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sulfato de ferro (II) e amónia hexa-hidratado, MERCK, p.a.
- HCl , ácido clorídrico 37%, MERCK, p.a.
- NaOH , hidróxido de sódio, MERCK, p.a.
- NaOCl , hipoclorito de sódio 4%, ALDRICH
- KH_2PO_4 , di-hidrogenofosfato de potássio anidro, MERCK, p.a.
- KCl , cloreto de potássio, MERCK, p.a.
- NH_4Cl , cloreto de amónio, PRONALAB, p.a.
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cloreto de cálcio di-hidratado, Riedel-de-Haën
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cloreto de magnésio hexa-hidratado, MERCK
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, etanol 95%, MERCK, p.a.

- $C_{47}H_{48}N_3NaO_7S_2$, coomassie Brilliant blue G250, MERCK

Outras soluções foram preparadas em água ultra-pura com $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ tratada num sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore - Gradient A 10) e os seguintes reagentes:

- $K_2S_2O_8$, persulfato de potássio, PANREAC
- $Na_2B_4O_7$, tetraborato de sódio, MERCK, p.a.
- Na_2CO_3 , carbonato de sódio, PRONALAB, p. a.
- $CHNaO_3$, hidrogenocarbonato de sódio, MERCK
- $C_7H_6O_4$, solução de ácido 3,5-di-hidroxibenzóico anidro, MERCK

3.2 Amostras das águas em estudo

As amostras das águas que foram objecto de estudo foram colhidas nas ETAs de Alcantarilha e Tavira em Junho de 2004. Usaram-se amostras de água bruta, água ozonizada e água filtrada. A água filtrada foi colhida após a passagem pelo último filtro rápido de areia, antes da desinfecção com cloro.

No dia da recolha as amostras (10 L de cada tipo de água) foram transportadas em malas térmicas refrigeradas para o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), onde foram conservadas a 4°C numa câmara fria. Uma fracção das amostras foi conservada por congelação a -20°C para utilização em ensaios realizados posteriormente.

3.3 Ensaios analíticos

3.3.1 Medição do pH

O pH foi determinado num medidor de pH de bancada da marca HANNA, modelo HI 9017 equipado com um eléctrodo de pH (HANNA HI1332). Para a calibração usaram-se soluções de calibração da Consort, com pH a valores de 4,01, 7,01 e 10,01.

3.3.2 Determinação da condutividade

Os valores da condutividade das amostras foram determinados num multímetro, marca Consort, modelo C832, com uma célula de condutividade de platina (Consort, ref. S213B). A calibração foi efectuada com soluções de calibração da mesma marca com valores de condutividade de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 12,88 mS/cm e 111,8 mS/cm .

3.3.3 Determinação da oxidabilidade

A oxidabilidade foi determinada pelo método de Kubel-Tieman, o qual se baseia na determinação da quantidade de permanganato que em meio ácido, durante 10 minutos e à temperatura de ebulição, é gasto para a oxidação da matéria orgânica existente na amostra. O excesso de permanganato determina-se fazendo-o reagir com ácido oxálico. O resultado é expresso em mg/L de O_2 , ou seja a massa de oxigénio molecular a que correspondem os equivalentes de oxidação contidos no permanganato gasto em cada ensaio.

A 100 mL de amostra adicionaram-se 10 mL de ácido sulfúrico 1:3. Cada amostra foi aquecida em bico de Bunsen e, no momento de entrada em ebulição, adicionaram-se a cada amostra o número de mL da solução de permanganato de potássio 0,01N equivalente a 10 mL de ácido oxálico 0,01N. Deixou-se ferver durante 10 minutos, adicionaram-se 10 mL de ácido oxálico e titulou-se com permanganato até ao aparecimento de uma leve coloração rosa na amostra. Foram também realizados ensaios em branco nos quais foram utilizados 100 mL de água destilada.

Soluções:

- *Solução de ácido oxálico 0,01N:* dissolver 0,6303 g de ácido oxálico numa solução de 50 mL de ácido sulfúrico concentrado em 900 mL de água destilada. Arrefecer e perfazer o volume a 1L com água destilada.
- *Solução de ácido sulfúrico 1:3:* adicionar com precaução um volume de ácido sulfúrico concentrado a três volumes de água destilada.
- *Solução de permanganato de potássio 0,01N:* dissolver 0,35 g de permanganato de potássio em água destilada e perfazer o volume a 1L.

3.3.4 Análise de nitratos

Os nitratos foram determinados pelo método espectrofotométrico descrito na norma portuguesa NP 4338-1/1996, que se baseia na medição da quantidade de 4-nitro-2,6-dimetilfenol produzido na reacção dos nitratos da amostra com 2,6-dimetilfenol na presença de ácido sulfúrico e fosfórico. Para as condições prescritas a reacção ocorre durante cerca de 5 minutos. O produto da reacção é determinado colorimetricamente a 324 nm.

Na determinação de nitratos, a 5 mL de amostra de água foram adicionados 35 mL de mistura ácida. As leituras de absorvância efectuaram-se num espectrofotómetro da marca DR LANGE, modelo CADAS100, após 10 minutos de reacção. A concentração de nitratos das amostras foi determinada a partir de uma recta de calibração. Os padrões utilizados tinham concentrações de nitrato de 0, 1, 2, 4, 5 e 10 mg/L.

Soluções:

- *Mistura ácida:* misturar com cuidado, num copo de 2 L, 500 mL de ácido sulfúrico e 500 mL de ácido fosfórico, ambos concentrados. Dissolver nesta mistura 0,04 g de ácido amido-sulfónico. Esta solução é estável indefinidamente se conservada em frasco de vidro rolhado.
- *2,6-dimetil-fenol:* dissolver 0,12 g de 2,6-dimetilfenol em 100 mL de ácido acético. Esta solução é estável durante uma semana, guardada em frasco de vidro.

3.3.5 Determinação do cloro residual

O cloro residual foi analisado pelo método DPD descrito em APHA (1998), no qual é usado sulfato de *N,N*-dietil-*p*-fenilenediamina (DPD) como indicador e sulfato ferroso amoniacal (SFA) como titulante (APHA, 1998). Neste método o cloro residual livre existente na amostra tamponizada reage instantaneamente com o indicador DPD e produz uma cor rósea. Proceda-se então rapidamente à titulação com SFA. Para 100 mL de amostra, a 1 mL de SFA a uma concentração de mg/L corresponde 1 mg/L de cloro residual livre.

No presente estudo usou-se apenas 10 mL de amostra. Este volume de amostra já tinha sido testado em outros trabalhos e verificou-se que era suficiente para a realização da

titulação. É, no entanto, de referir que para 10 mL de amostra usam-se 500 µl de tampão fosfato e 500 µl de indicador. Também a solução de titulante é diluída 10 vezes.

Soluções:

- *Solução tampão fosfato:* dissolver 45 g de hidrogenofosfato di-sódio hepta-hidratado e 46 g de di-hidrogenofosfato de potássio anidro em água destilada. Misturar com 100 mL de água destilada onde se dissolveram 885 mg de EDTA di hidratado. Diluir a 1L.
- *Solução indicadora de DPD (N,N-dietil-p-fenilenediamina):* dissolver 1,5 g de sulfato de DPD pentahidratado em água destilada contendo 8 mL de ácido sulfúrico 1:3 e 218 mg de EDTA di-hidratado. Completar o volume a 1L. Armazenar em garrafa de vidro escura ao abrigo da luz. Validade desta solução: 3 meses.
- *Solução titulante de sulfato ferroso amoniacal:* dissolver 1,106g de sulfato de ferro (II) e amónia hexa-hidratado em água destilada contendo 1 mL de ácido sulfúrico 1:3. Completar o volume a 1L. Validade desta solução: 1 mês.

3.3.6 Caracterização espectrofotométrica das amostras

Os espectros UV das amostras de água foram determinados num espectrofotómetro da marca DR LANGE, modelo CADAS100 usando células de quartzo com percurso óptico de 1 cm. Para além da determinação dos espectros UV entre os comprimentos de onda 200 e 400 nm, foram também feitas leituras de absorvância a 254 nm para avaliação dos teores em compostos húmicos das amostras. Como branco usou-se água destilada.

3.3.7 Determinação do carbono orgânico dissolvido

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi analisado no equipamento concebido e desenvolvido para o efeito no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Neste, o CO₂ formado por oxidação total do COD das amostras é filtrado através de uma membrana de teflon permeável a gases e determinado com base na variação de pH

(formação estequiométrica de H_2CO_3) que induz numa solução indicadora de fenolftaleína fracamente tamponizada.

O COD é oxidado por radiação ultravioleta (foto-oxidação) e por persulfato de potássio. A variação de pH é determinada com base na diminuição da intensidade da cor de uma solução indicadora de fenolftaleína fracamente tamponizada (leitura a 500 nm).

Previamente à análise, as amostras são filtradas por filtros Whatman de microfibras de vidro 934-AH, para remoção de partículas em suspensão.

Uma alíquota de cada amostra filtrada é introduzida na corrente de azoto que continuamente corre nas tubagens do aparelho e, automaticamente, ocorre a remoção do carbono mineral, a oxidação do COD e a leitura do pH da solução indicadora de fenolftaleína.

O sistema foi calibrado com padrões de hidrogenoftalato de potássio com COD de 5, 4, 3, 2 e 1 mg/L.

Para controlo da qualidade das determinações de COD, antes da análise das amostras foram analisados um branco e os padrões preparados. Todas as amostras foram analisadas em duplicado e entre amostras procedeu-se sempre à análise de um branco e de um padrão.

Soluções:

- *Solução de ácido sulfúrico:* diluir 1,68 mL de ácido sulfúrico (97%) em 1 L de água destilada.
- *Reagente de digestão:* dissolver 12 g de persulfato de potássio e 34 g de tetraborato de sódio em 1 L de água Milli-Q.
- *Solução de hidroxilamina:* Dissolver 100 g de cloreto de hidroxilamónio em água destilada. Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico (97%) e 5 mL de Triton X-100. Perfazer o volume a 1 L.
- *Solução tampão:* dissolver 26,5 g de carbonato de sódio e 21 g de hidrogenocarbonato de sódio em 1 L de água Milli-Q. Guardar em garrafa bem fechada. Validade desta solução: 2 semanas.

- *Reagente de cor:* Adicionar 2 mL de solução tampão a 800 mL de água destilada. Juntar 2 mL de fenolftaleína e 100 mL de etanol. Perfazer o volume a 1L e adicionar 1 mL de TritonX-100.

3.3.8 Análise de tri-halometanos

Os THM a analisar foram extraídos das amostras de água por microextração em fase sólida (SPME), na qual foi utilizada uma fibra em polimetilsiloxano, 100 μm (Supelco). A fibra foi suspensa no “head space” dos vials que continham 2 mL de amostra de água à temperatura ambiente (23°C). A extração decorreu durante 20 min e após este tempo a fibra foi imediatamente retirada e transferida para o injector do cromatógrafo de gás.

Para análise dos eluatos foi usado um cromatógrafo gasoso com espectrómetro de massa como detector (Finnigan Trace GC-MS), em modo splitless.

Para a separação usou-se uma coluna J&W DB624 com 60m de comprimento, 0,32 mm de d.i. e 1,8 μm de espessura de filme. Usou-se hélio como gás de arraste, com um caudal de 1 mL/min. A temperatura inicial do forno foi de 45°C. De seguida aumentou-se a temperatura até 90°C a uma escala de 8°C/min. Ocorreu 1 min de *holding* e aumentou-se novamente a temperatura até aos 200°C (6°C/min).

O espectrómetro de massa funcionou em modo SIM, com uma temperatura de 250°C.

Os THM analisados foram o triclorometano (clorofórmio), diclorobromometano, o dibromoclorometano e o tribromometano.

Para o clorofórmio o limite de detecção era de 5 $\mu\text{g/L}$ e de 1 $\mu\text{g/L}$ para os restantes.

3.4 Descrição dos ensaios experimentais

3.4.1 Estudo do decaimento do cloro

Foi estudada a evolução do consumo de cloro pelos compostos presentes nas diferentes águas estudadas. Para a realização dos ensaios usou-se um balão de 2 L com 1 L de amostra (Figura 3-1.). As experiências foram efectuadas à temperatura do laboratório

($21 \pm 1^\circ\text{C}$) com um mesmo regime de agitação moderada, aplicado em agitador magnético Heidolph MR 3001. Foram também efectuados ensaios similares sob condições estáticas.

Os ensaios foram iniciados com a adição de uma solução de NaOCl 4% (p/v) à amostra de forma a obter uma concentração inicial de 2 mg/L de cloro residual na água (da mesma ordem de grandeza da concentração existente em redes de distribuição).

A intervalos pré-definidos as concentrações de cloro residual foram determinadas em alíquotas de 10 mL da amostra.

Todos os ensaios decorreram durante 8 horas.

Uma hora depois do início do ensaio e também no final (após 8 horas) foram colhidas amostras para determinação de THM. A cada vial de recolha das amostras foi adicionado tiosulfato de sódio (cerca de 75 mg/L) de forma a eliminar o cloro que ainda pudesse existir nas amostras e, assim, evitar a formação de mais THM. As amostras foram conservadas a 4°C até à análise dos THM.



Figura 3-1. Instrumentação e montagem utilizadas no estudo do decaimento do cloro sob regime de agitação e em condições estáticas.

3.4.1.1 Determinação das constantes cinéticas

No presente estudo utilizou-se o modelo de primeira ordem paralela para descrever a evolução do consumo de cloro ao longo do tempo. Este modelo é composto por dois termos que descrevem as duas fases do decaimento, apresentando duas constantes cinéticas (k_1 , referente à fase mais rápida do decaimento e k_2 , referente à segunda fase,

mais lenta). Loureiro (2002) demonstrou que o modelo de primeira ordem paralela conduz a baixos desvios entre o modelo e os dados experimentais, apresentando-se como o melhor modelo para descrever o decaimento do cloro.

O STATISTICA 5.1 foi o software estatístico utilizado para determinar os coeficientes do modelo cinético aplicado.

3.4.2 Avaliação da demanda de cloro das águas

O consumo de cloro pelas amostras (demanda de cloro) foi analisado após um período de contacto de sete dias. Para o efeito as amostras (130 mL) foram tamponizadas a pH $7,0 \pm 0,2$ com tampão fosfato (NaOH 0,3M + KH_2PO_4 0,5M) e receberam um volume de hipoclorito de sódio 4% (v/v) de forma a obter uma concentração de 20 mg/L de cloro residual. Durante os 7 dias de ensaio, as amostras foram guardadas em frascos de Winkler completamente cheios, no escuro e a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

A concentração inicial de cloro foi determinada através de um ensaio em branco, no qual foi usada água Milli-Q a substituir a amostra. A diferença entre a concentração de cloro residual no final da experiência para cada amostra e a concentração inicial encontrada no branco corresponde à demanda de cloro da amostra durante 7 dias. No fim deste período o consumo de cloro detectado em controlos com água Milli-Q foi considerado irrelevante (0,02 mg/L).

3.4.3 Avaliação do potencial de formação de tri-halometanos

O potencial de formação dos THM foi determinado de acordo com o procedimento descrito em APHA (1998).

As soluções de cloro adicionadas às amostras foram preparadas a partir de uma solução de hipoclorito de sódio a 4% (v/v). Estas foram tamponizadas a pH $7,0 \pm 0,2$ com tampão fosfato (NaOH 0,3M + KH_2PO_4 0,5M).

A dose de cloro adicionada às amostras foi a necessária para satisfazer a respectiva demanda e proporcionar uma concentração residual ao fim dos 7 dias entre 3 a 5 mg/L

Após a adição de cloro as amostras foram mantidas no escuro a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ durante os 7 dias de ensaio.

Os ensaios foram feitos em frascos de vidro (130 mL) com tampa revestida com teflon. Os frascos encontravam-se completamente cheios (sem “head-space”).

Aos 7 dias de reacção determinou-se o cloro residual e adicionou-se tiosulfato de sódio para produzir uma concentração nas amostras de cerca de 75 mg/L. Deste modo preveniu-se a continuação da formação de THM. As amostras foram de seguida guardadas no escuro, a 4°C , até à análise dos THM.

Realizou-se também um ensaio em branco usando tampão fosfato com 0,1 mg/L de cloro. Segundo o descrito em APHA (1998) o total em THM (TTHM) nesta solução deveria ser inferior a 5 μg de TTHM.

Como teste de controlo da qualidade dos ensaios analisaram-se os THM formados por uma quantidade pré-determinada de ácido 3,5-di-hidroxibenzóico (DHBA). Para o efeito fez-se reagir 5 $\mu\text{g/L}$ de cloro com 0,16 mg/L de solução de DHBA, durante 7 dias, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, no escuro. Os resultados em THM obtidos foram comparados com um branco constituído apenas pela solução de cloro 5 $\mu\text{g/L}$ (preparada em água Milli-Q). A diferença obtida entre as concentrações de THM formadas no ensaio com DHBA e no ensaio em branco deve ser de 119 $\mu\text{g/L}$ de THM, sem uma contribuição significativa de THM bromados.

Soluções:

- *Tampão fosfato:* dissolver 68,1 g de di-hidrogenofosfato de potássio anidro e 11,7 g de hidróxido de sódio em 1 L de água. Guardar no frio. Se for desenvolvido um precipitado filtrar por um filtro de microfibra de vidro. Depois do tampão ser adicionado à amostra o pH deve apresentar um valor de 7,0.
- *Solução DHBA:* dissolver 0,078 g de ácido 3,5-di-hidroxibenzóico anidro (DHBA) em 2 L de água ultra-pura. Esta solução não é estável, fazer nova sempre que necessitar.

4 Resultados e discussão

4.1 Características das águas

Foram estudadas amostras de água bruta, ozonizada e filtrada colhidas nas ETAs de Alcantarilha e de Tavira em 18 de Junho de 2004. A água ozonizada era o efluente do processo de desinfecção primária da água bruta com O_3 . A água filtrada, para além da ozonização, havia sido sujeita aos processos de coagulação/floculação/decantação e de filtração em filtros rápidos de areia.

Os parâmetros de qualidade das águas associados ao consumo do cloro, por um lado, e por outro, à consequente formação de subprodutos organoclorados, incluem compostos susceptíveis de ser oxidados (e.g., MON, Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+) e compostos orgânicos que constituem a MON da água. A temperatura e o pH são outros factores que influenciam a formação de subprodutos halogenados. A temperatura relaciona-se com as taxas a que estes são formados e o pH influencia particularmente o tipo (especiação) dos organoclorados formados. Valores de pH inferiores a 7 favorecem a formação de ácidos haloacéticos, enquanto o pH alcalino favorece a formação de THM (Pourmoghaddas and Stevens, 1995; EPA, 1997; Nikolaou *et al.*, 1999).

Segundo os dados fornecidos pela Águas do Algarve, SA, no mês da colheita das amostras, tanto na água bruta da ETA de Alcantarilha como na de Tavira os teores de ferro e de bromo encontravam-se abaixo do limite de detecção ($Fe < 40 \mu g/L$; $Br < 0,2 \mu g/L$). Por seu turno, o manganês era indetectável ($Mn < 10 \mu g/L$) na água bruta de Alcantarilha e ocorria a muito baixa concentração (15 a $28 \mu g/L$) na de Tavira.

Os ensaios analíticos feitos às diferentes amostras em estudo produziram os resultados apresentados no Quadro 4-1.

Quadro 4-1. Características das águas bruta, ozonizada e filtrada das ETAs de Alcantarilha e Tavira.

	ALCANTARILHA			TAVIRA		
	ÁGUA BRUTA	ÁGUA OZONIZADA	ÁGUA FILTRADA	ÁGUA BRUTA	ÁGUA OZONIZADA	ÁGUA FILTRADA
pH	8,1	8,1	8,5	7,8	7,5	7,7
condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	408	437	435	153	178	223
COD (mg/L)	1,98	1,83	1,32	2,08	2,04	1,47
A₂₅₄	0,038	0,023	0,020	0,048	0,034	0,022
SUVA₂₅₄ (L/mg·m)	1,92	1,26	1,52	2,31	1,67	1,50
demanda-7 dias (mg/L)	4,07	2,89	2,81	6,33	5,84	3,58
oxidabilidade (mg/L)	1,83	2,04	1,57	2,32	2,14	1,92
nitratos (mg/L)	2,53	3,04	2,60	0,77	1,02	1,02

Para além de apresentarem condutividades superiores, tanto a água bruta como as águas de processo da ETA de Alcantarilha apresentavam um pH ligeiramente mais alcalino que as da ETA de Tavira. Contudo, não é de esperar que as diferenças encontradas relativas à composição mineral dos diferentes tipos de águas das duas ETAs tenham uma influência significativa nas reacções do cloro, nomeadamente na especiação dos subprodutos halogenados formados (Pourmoghaddas and Stevens, 1995; EPA, 1997; Nikolaou *et al.*, 1999).

As águas brutas utilizadas nas duas ETAs tinham valores relativamente baixos de COD para o que é típico nas águas superficiais [3 a 10 mg/L (Menaia, comunicação pessoal)]. Mesmo assim, e como era de esperar, embora deva ter provocado alterações na composição da MON [e.g., cisão de moléculas de humatos em compostos de mais baixo peso molecular (Vuorio *et al.*, 1998)], o processo de ozonização não conduziu a reduções significativas dos teores em compostos orgânicos da água. Também previsível, foi a significativa redução (~28 %) dos valores de COD na água filtrada das duas ETAs, o que pode ser atribuído à inclusão de compostos da MON nos flocos decantados no processo de clarificação a montante da filtração. Ou seja, durante a ozonização e na coagulação/floculação/decantação + filtração ocorreram remoções de COD, que foram mais pronunciadas nos processos a jusante da ozonização nas duas ETAs.

Os valores de A_{254} seguiram uma tendência semelhante à do COD. Contudo, para as águas em estudo a estimativa dos valores de COD com base na determinação das A_{254} , deve ser utilizada com algum cuidado, dada a relativamente fraca correlação encontrada

entre estes parâmetros ($r=0,78$, $p=0,43$ para as amostras da ETA de Alcantarilha; $r=0,87$, $p=0,32$ para as amostras da ETA de Tavira).

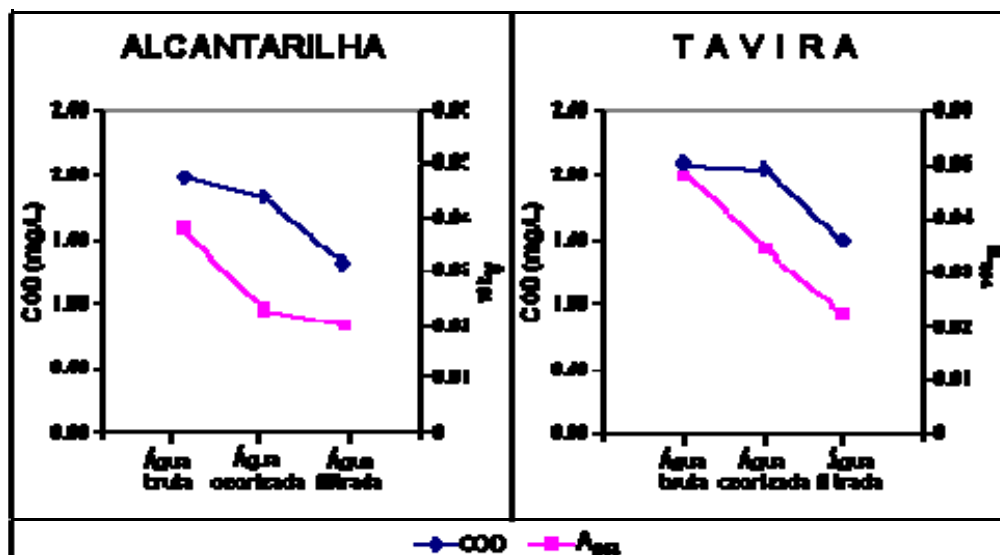


Figura 4-1. Evolução das concentrações de COD e da correspondente A_{254} ao longo do tratamento.

O facto da correlação entre os valores encontrados para COD e A_{254} ser relativamente baixa deve-se, não só ao número reduzido de pontos mas também, muito provavelmente, a diferenças da composição da MON ao longo da aplicação dos processos de tratamento, o que pode ser melhor ilustrado com base nos valores de SUVA das diferentes amostras. De facto os valores de SUVA observados não só sugerem diferenças entre a composição das diferentes águas de processo de cada ETA, como também entre as águas das duas estações de tratamento.

A água bruta de Alcantarilha apresentava uma SUVA (0,038 L/mgC·m) mais baixa que a de Tavira (0,048 L/mgC·m), o que indica que esta água tinha uma proporção de compostos hidrofílicos [os valores típicos de SUVA das águas superficiais variam entre 2 e 5 L/mgC m (Korshin *et al.*, 1997)] maior do que a que ocorria na água bruta de Tavira, o mesmo se passando para a água ozonizada das duas ETAs.

Nestas, como esperado (Westerhoff *et al.*, 2002) a SUVA baixou com a ozonização da água bruta, o que é geralmente concomitante com o decréscimo da fracção de compostos de maior peso molecular da MON (e.g., ácidos húmicos).

Da aplicação da coagulação/floculação/decantação + filtração à água ozonizada da ETA de Tavira resultou um abaixamento da SUVA, o que é normal e pode ser atribuído ao facto da eficiência destes processos ser superior para a fracção hidrofóbica da MON (Liang and Singer, 2003). Contudo, esta tendência não foi observada de modo evidente na ETA de Alcantarilha, apesar de nas duas ETAs a eficiência de remoção da MON nestes processos ter sido idêntica (28 %).

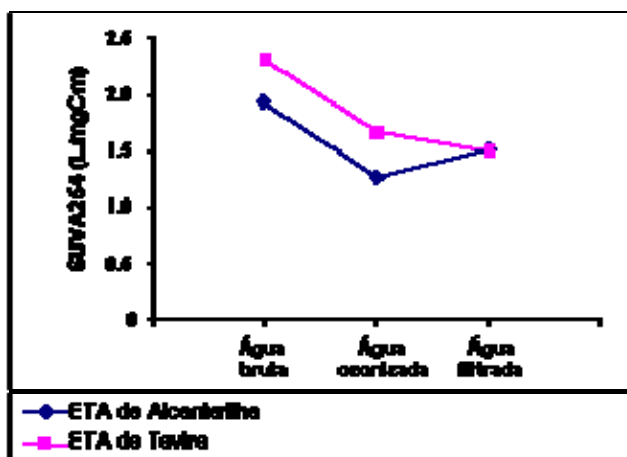


Figura 4-2. Evolução dos valores de SUVA ao longo do tratamento.

Os espectros UV das amostras proporcionaram informação qualitativa suplementar em relação à composição das diferentes águas em estudo (Quadro 4-3.). A água de Alcantarilha possui compostos que absorvem significativamente na zona de comprimentos de onda próximos dos 200 nm, o que não acontece no caso de Tavira.

Sabendo que os nitratos absorvem a 210 nm, admitiu-se que esta diferença pudesse estar relacionada com uma superior concentração de nitratos na água de Alcantarilha. A análise de nitratos às águas brutas das duas ETAs sugere a confirmação de tal hipótese, uma vez que a concentração encontrada de nitratos foi maior na água bruta de Alcantarilha (2,53 mg/L) do que na de Tavira (0,77 mg/L). Não é, contudo de esperar, que os nitratos tenham interferido de modo significativo nas reacções do cloro, dado o estado de oxidação do azoto nestas espécies.

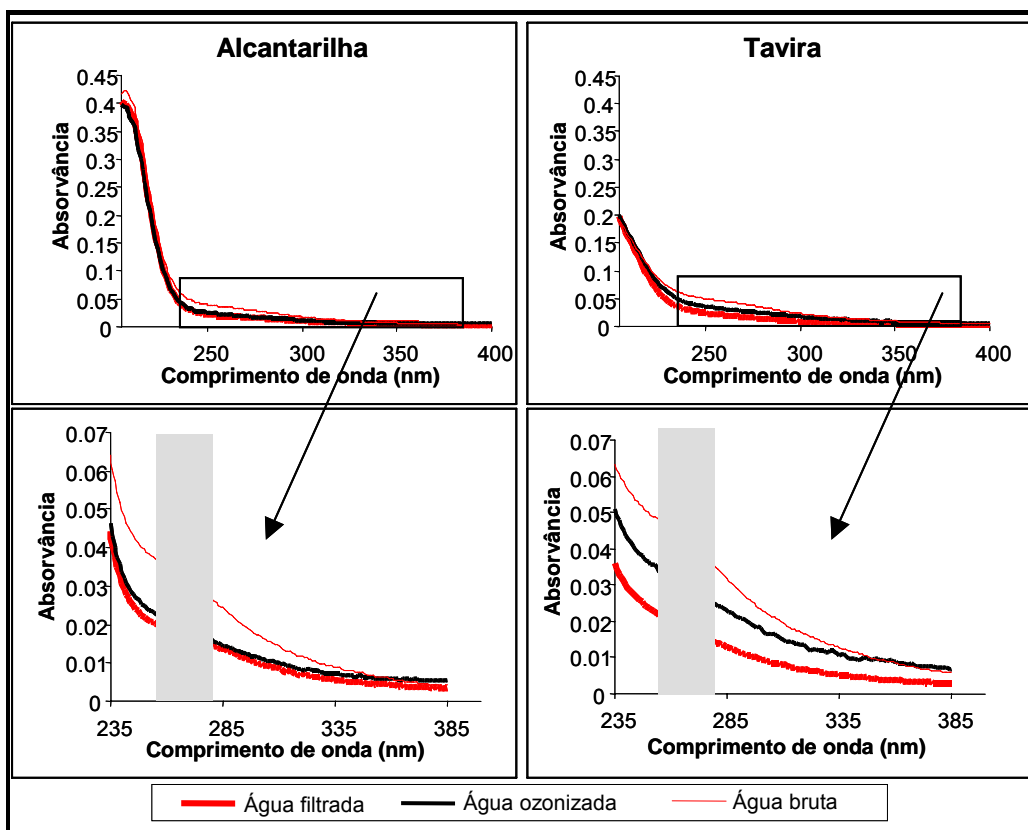


Figura 4-3. Espectros de UV das águas bruta, ozonizada e filtrada das ETA de Alcantariha e Tavira.

A Figura 4-3 mostra, além do espectro completo, o espectro de absorção das amostras num intervalo de comprimentos de onda menor (235 nm a 385 nm) de modo a evidenciar as diferenças existentes na MON das diferentes águas no intervalo entre 254 e 280 nm (sombreado nos espectros) que, segundo Kitis *et al.* (2001), fornece alguma indicação sobre o tipo de MON. Na ETA de Alcantariha, não se verificou uma diferença significativa entre a água ozonizada e a filtrada, o que mostra que a grande alteração ao nível da MON ocorreu no processo de ozonização, no qual os compostos de maior peso molecular são normalmente reduzidos a compostos menores. Estes resultados encontram-se de acordo com os valores da demanda de cloro, os quais também são muito semelhantes entre a água ozonizada e a água filtrada. Já entre as diferentes águas da ETA de Tavira se verificou a ocorrência gradual de um decréscimo dos valores de absorvância ao longo do tratamento, o que mostra a eliminação de compostos que absorvem no UV.

4.2 Consumo de cloro

4.2.1 Demanda de cloro

A demanda de cloro aos sete dias de contacto foi menor para as amostras com menos COD. Por outro lado, a demanda específica da MON (mg de cloro/mg de COD) diminuiu no sentido do tratamento (água bruta → água ozonizada → água filtrada) o que parece ser uma indicação duma maior diminuição sequencial da fracção da MON em compostos de maior peso molecular, que detém geralmente uma maior demanda de cloro (Gang *et al.*, 2003). Tal não se passou contudo com a amostra de água filtrada da ETA de Alcantarilha, o que está de acordo com a indicação dos valores da SUVA obtidos para esta água (Figura 4-2.), que foram maiores que os observados para a água ozonizada que lhes deu origem.

Mesmo tratando-se de amostras com teores de COD muito baixos, pela análise da Figura 4-4. verifica-se que em ambas as ETAs ocorreu uma diminuição da demanda de cloro no sentido do tratamento da água, traduzindo assim um aumento de compostos de menor peso molecular na água filtrada.

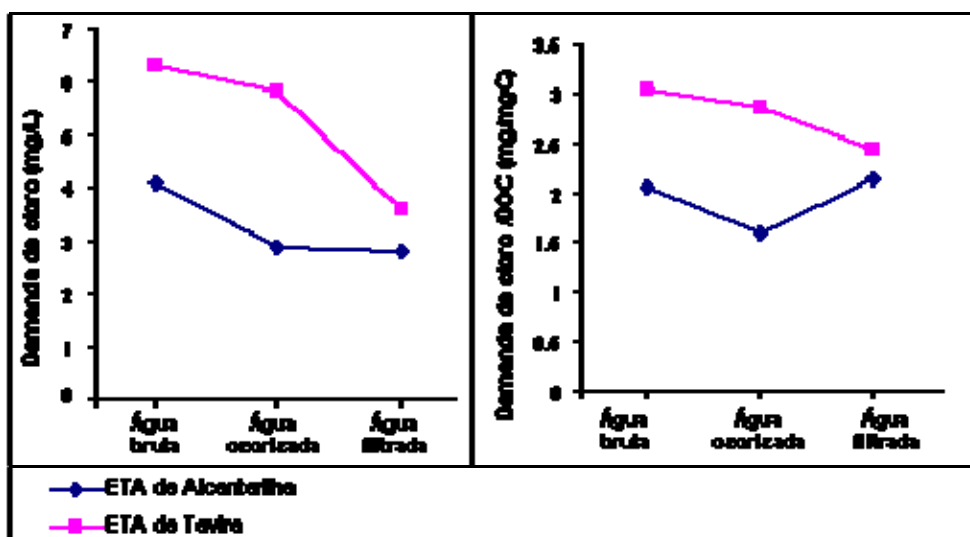


Figura 4-4. Evolução da demanda de cloro ao longo do tratamento, global e por mg/L de COD.

Além da MON também compostos inorgânicos presentes na água podem ser responsáveis pelo consumo de cloro. A possível presença de formas reduzidas de

manganês na água bruta da ETA de Tavira pode ter estado associada à maior demanda de cloro observada na água bruta desta ETA do que na de Alcantarilha, mas não nas águas ozonizada e filtrada, dada a esperada oxidação das espécies reduzidas de manganês pelo ozono. A maior demanda de cloro das amostras de água de Tavira é melhor explicada pela ocorrência de uma maior proporção de compostos de maior peso molecular na sua MON.

4.2.2 Cinética do decaimento do cloro

Foi estudada a evolução do consumo de cloro durante 8 horas em todas as águas, sob condições estáticas. Para tal, para além dum menor tempo de contacto do que o prescrito e utilizado (7 dias) para o método convencional de determinação do potencial de formação de THM, em que a concentração inicial de cloro aplicada às amostras era de 8 a 10 mg/L cloro, foram utilizadas concentrações iniciais de cloro de 2 mg/L, e, portanto, também mais próximas das que são utilizadas nos sistemas de distribuição reais.

Em todas as seis amostras de água estudadas o consumo de cloro foi muito satisfatoriamente ($r \geq 0,99$) descrito pelo modelo de 1ª ordem paralela (Figura 4-5).

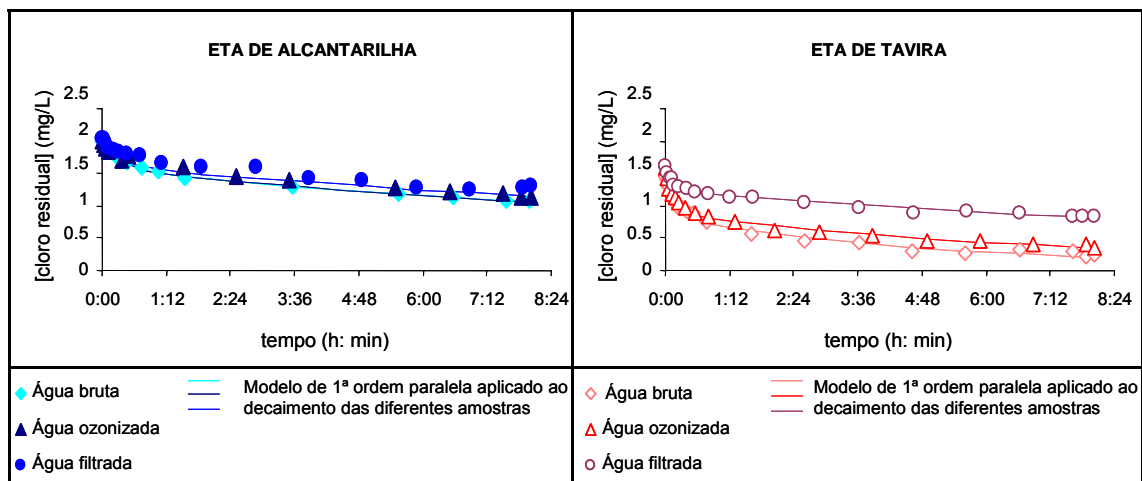


Figura 4-5. Evolução da concentração de cloro ao longo do tempo.

De acordo com o que havia sido observado para os sete dias de contacto, nestas condições foi também observado um maior consumo de cloro pelas amostras de água da ETA de Tavira ao longo das 8 horas de experiência.

Acresce que, para os três tipos de água estudados, também as taxas de consumo de cloro foram mais rápidas nas amostras de água de Tavira (Quadro 4-2).

Quadro 4-2. Constantes cinéticas do decaimento do cloro.

	ETA DE ALCANTARILHA			ETA DE TAVIRA		
	CONDIÇÕES ESTÁTICAS					
	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada
k_1 (min ⁻¹)	4,0 E-02	4,1 E-02	4,8 E-02	6,8 E-02	9,1 E-02	10,2 E-02
k_2 (min ⁻¹)	7,7 E-04	8,0 E-04	7,2 E-04	28,8 E-04	19,8 E-04	8,4 E-04
n	0,24	0,22	0,14	0,44	0,44	0,25
r	0,998	0,998	0,990	0,994	0,995	0,994

Tendo em conta uma vez mais que as águas das duas ETAs não variavam significativamente nos seus teores de COD, este comportamento distinto das amostras de água das ETAs em estudo denota as diferenças acima referidas entre a natureza da MON das águas das referidas ETAs.

4.2.3 Influência da agitação no decaimento do cloro

A influência do regime de mistura nas taxas de decaimento de cloro encontra-se demonstrada (Loureiro, 2002; Menaia *et al.*, 2003). Contudo, os resultados publicados por estes autores foram obtidos de experiências em que foram usados ácidos húmicos comerciais em substituição da MON, que podem não reflectir o comportamento dos compostos orgânicos presentes nas águas de consumo reais.

Para investigar a possível influência da agitação (mistura) na velocidade do decaimento dos diferentes tipos de águas em estudo, foi estudada a evolução do consumo de cloro em amostras sujeitas a um regime de agitação (700 R.P.M.). Em todos os casos se verificou um consumo mais acentuado de cloro nos ensaios sob regime de agitação, o

que reflecte o efeito da turbulência no decaimento do cloro. Na Figura 4-6 ilustra-se como exemplo o consumo de cloro ao longo do tempo para a água bruta das duas ETAs em estudo.

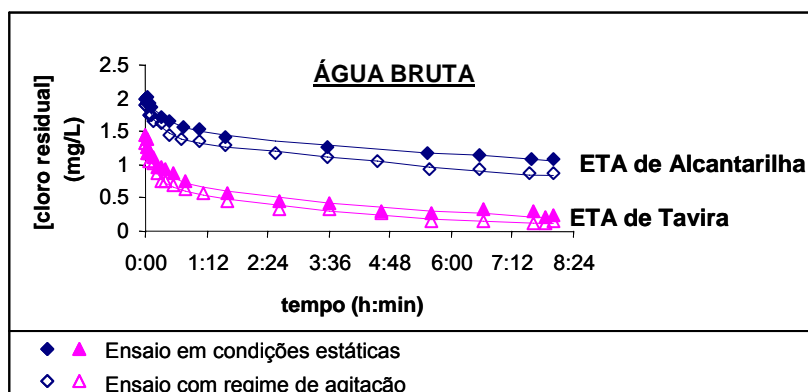


Figura 4-6. Evolução das concentrações de cloro ao longo do tempo para a água bruta das ETAs de Alcantarilha e de Tavira em ensaios sob condições estáticas e com agitação.

Tal como nos ensaios em regime estático, o decaimento do cloro ao longo das 8 horas de experiência foi muito satisfatoriamente ($r \geq 0,99$) descrito pelo modelo de 1ª ordem paralela. No Quadro 4-3. apresentam-se as constantes cinéticas encontradas para o consumo do cloro quando a amostra se encontrava sob regime de agitação.

Quadro 4-3. Constantes cinéticas do decaimento do cloro nas amostras sob agitação.

	ETA DE ALCANTARILHA			ETA DE TAVIRA		
	COM AGITAÇÃO					
	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada
k_1 (min ⁻¹)	5,4 E-02	8,0 E-02	8,9 E-02	9,2 E-02	9,5 E-02	11,9 E-02
k_2 (min ⁻¹)	11,1 E-04	11,0 E-04	7,5 E-04	39,4 E-04	26,8 E-04	11,8 E-04
x	0,28	0,21	0,19	0,47	0,45	0,29
r	0,996	0,996	0,990	0,998	0,997	0,991

Como mostra a Figura 4-7., onde se comparam os valores das constantes cinéticas de decaimento do cloro nos três tipos de água das duas ETAs nas amostras em condições

estáticas e sob agitação, tanto na primeira como na segunda fase de decaimento, o cloro foi consumido mais rapidamente nas amostras agitadas, o que permite concluir que, à semelhança do que ocorre com ácidos húmicos comerciais (Menaia *et al.*, 2003; Loureiro, 2002), também em águas naturais a velocidade do consumo de cloro é maior sob condições dinâmicas.

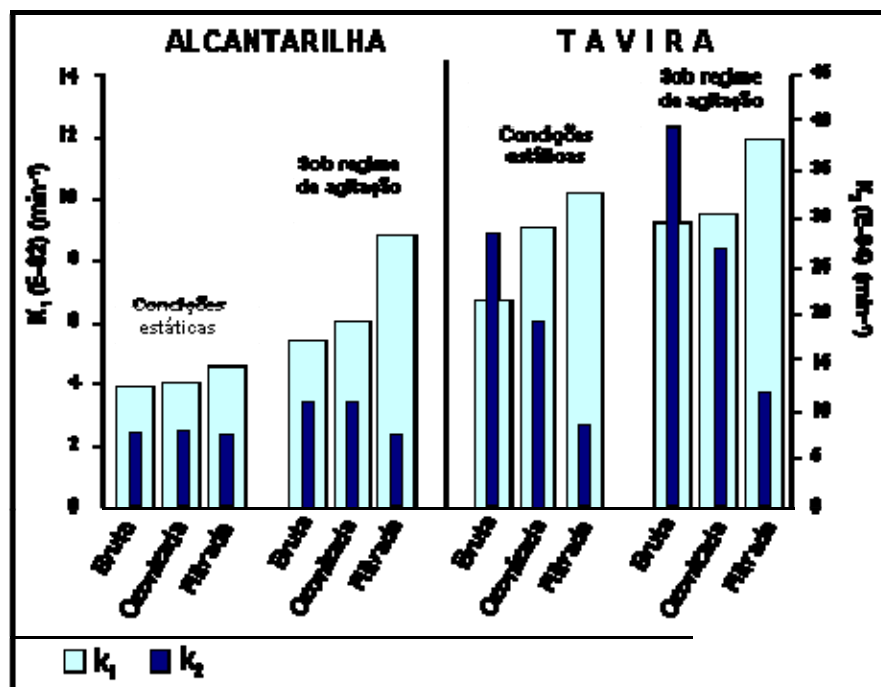


Figura 4-7. Constantes cinéticas (k_1 e k_2) do decaimento do cloro para os três tipos de água em amostras estáticas e agitadas.

Por outro lado, embora a diferentes graus, observou-se um aumento da velocidade de consumo de cloro na primeira fase de decaimento (mais rápida) nas águas que foram sequencialmente produzidas pelos tratamentos aplicados (ozonização→ coagulação/floculação/decantação + filtração), para todas as amostras de água e para as duas condições testadas.

Muito provavelmente da ozonização deve ter resultado numa conversão de moléculas de maior dimensão em moléculas de menor peso molecular e portanto mais reactivas, e da coagulação/floculação/decantação terá resultado uma remoção preferencial de compostos hidrofóbicos (maior massa molecular) – estes fenómenos podem explicar o

aumento verificado na velocidade do consumo de cloro na fase mais rápida do decaimento (primeira fase).

Contudo, na segunda fase (consumo de cloro mais lento) verificou-se o oposto, particularmente nas águas da ETA de Tavira (as que apresentavam valores mais elevados de SUVA e teriam, portanto uma maior fracção de compostos de maior massa molecular). Muito provavelmente a diminuição da velocidade do decaimento de cloro “ao longo do tratamento” deveu-se ao facto de nesta fase o cloro ser predominantemente consumido por compostos de maior massa molecular (menos reactivas) remanescentes da primeira fase – estas por serem hidrofóbicas tendem a ser mais eficientemente removidas nos processos de decantação/floculação/decantação.

4.3 Formação de trihalometanos

4.3.1 Potencial de formação

Procedeu-se à avaliação do potencial de formação de THM (PFTHM) das diferentes águas seguindo o método descrito em APHA (1998). Os resultados obtidos em termos de concentração total de THM (TTHM) formados, assim como a concentração determinada para cada espécie, encontram-se descritos no Quadro 4-4.

Quadro 4-4. Potencial de formação de THM das águas bruta, ozonizada e filtrada das ETAs de Alcantarilha e Tavira.

	ETA de Alcantarilha			ETA de Tavira		
	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada
(Triclorometano) (µg/L)	47	42	33	130	122	89
(Dibromoclorometano) (µg/L)	38	39	37	28	25	23
(Dibromoclorometano) (µg/L)	19	21	18	4	5	7
(Tribromometano) (µg/L)	2	3	3	<1	<1	<1
(TTHM) (µg/L)	104	105	91	168	152	99

A determinação do PFTHM (8mg/L<[Cl]<10mg/L, 7 dias de contacto), por um lado, e a utilização dos valores de SUVA das águas como indicadores deste potencial

(Liang and Singer, 2003), por outro, têm sido sugeridos como meios para estimar os potenciais de formação de subprodutos organoclorados da desinfecção das águas com cloro.

Contudo, não foi encontrada uma correlação entre os valores observados para SUVA e PFTHM das águas da ETA de Alcantarilha (Figura 4-8) e a correlação observada entre estes parâmetros nas águas da ETA de Tavira é relativamente fraca ($r=0,75$, $p=0,46$). Assim, embora sendo comuns, as estimativas de PFTHM com base em determinações de SUVA, devem merecer cuidados e ser feitas com base no conhecimento do comportamento da MON de cada água.

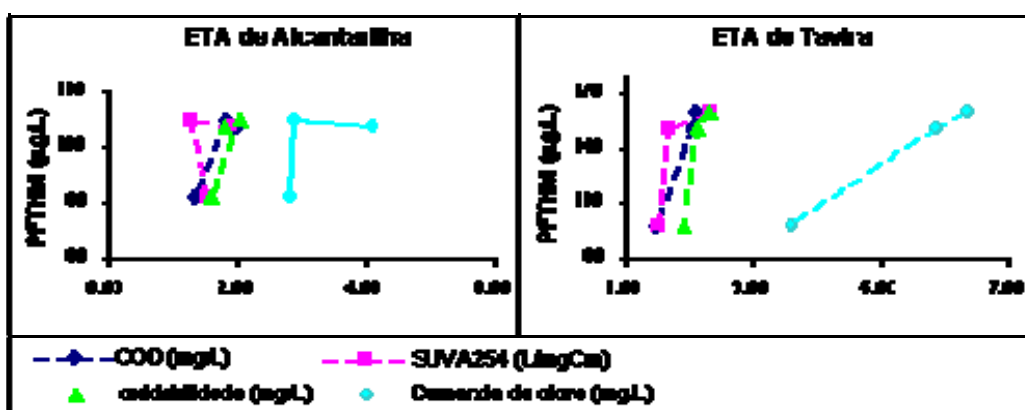


Figura 4-8. PFTHM e correspondentes valores de SUVA, COD, demanda de cloro e oxidabilidade.

Aparentemente a MON das amostras de água da ETA de Alcantarilha tem um comportamento atípico também no que se refere à relação SUVA/PFTHM. Mas, apesar do PFTHM das amostras de água da ETA de Tavira não apresentar uma boa correlação com a respectiva SUVA ($r=0,75$, $p=0,46$), correlações mais fortes foram encontradas entre este potencial e os valores de COD ($r=0,99$, $p=0,04$), de oxidabilidade ($r=0,94$, $p=0,22$) e da demanda de cloro durante 7 dias ($r=0,99$, $p=0,03$).

Muito provavelmente, desde que seja previamente estudado o comportamento típico da MON duma água (e.g., águas da ETA de Tavira), o PFTHM desta pode ser estimado de modo mais expedito e rápido do que o método dos “sete dias” – tal pode aparentemente

ser feito com base na determinação do COD (horas) ou da oxidabilidade (horas, sem recurso a equipamento).

Contudo, mesmo com correlações muito fracas para as águas da ETA de Alcantarilha, qualitativamente tanto os valores de SUVA, tal como os de COD, oxidabilidade, demanda de cloro e A_{254} acompanham os correspondentes valores de PFTHM (Figura 4-9). Tal apenas não se verificou para a amostra de água ozonizada de Alcantarilha.

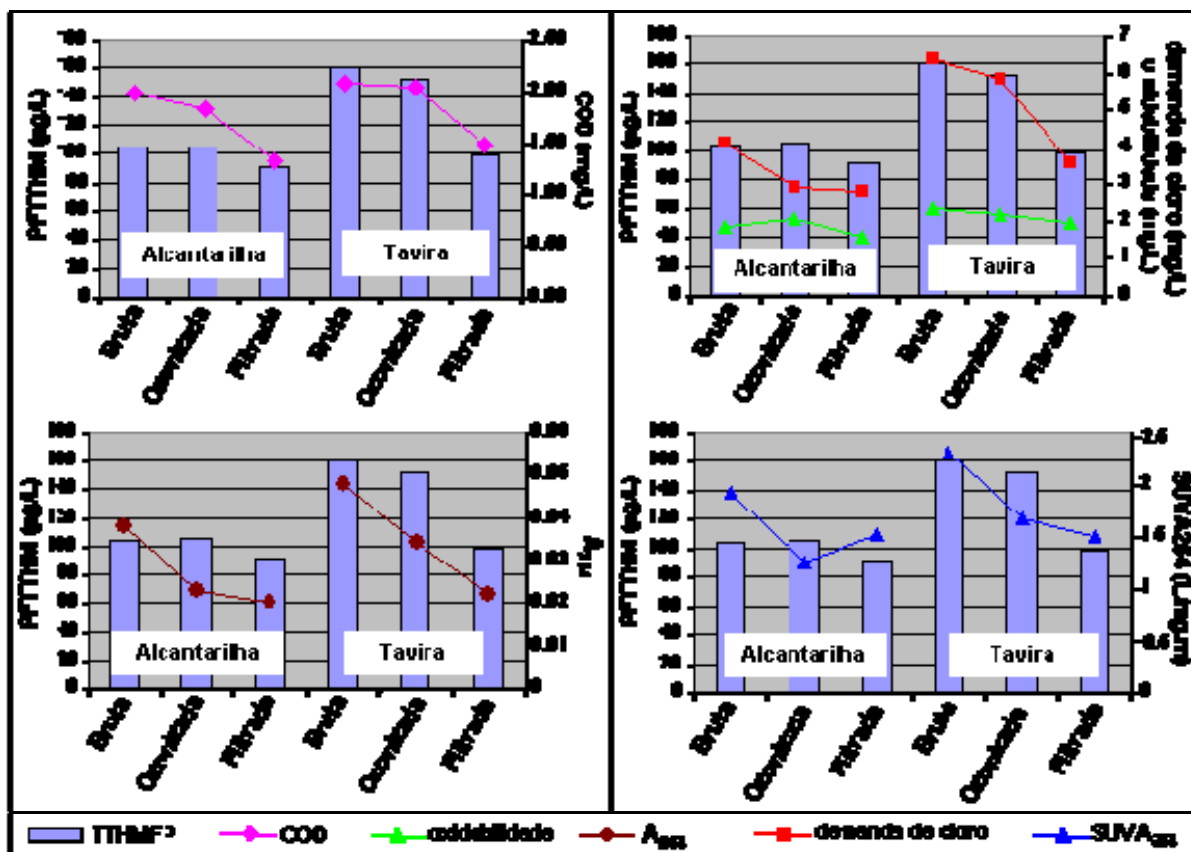


Figura 4-9. Relação entre o PFTHM e o COD, oxidabilidade, A_{254} , demanda de cloro e SUVA₂₅₄.

Tendo em conta que por um lado i) os valores de COD das diferentes amostras das duas ETAs eram baixos mas comparáveis, que por outro ii) os valores de COD se correlacionaram de modo diferente com a A_{254} das águas das ETAs e considerando que iii) a proporção das espécies de THM analisadas após sete dias de contacto variou significativamente entre as águas das ETAs – nas águas da ETA de Alcantarilha o triclorometano representou apenas 36 a 45 % da massa de todas as espécies de THM (Figura 4-10.), enquanto que este valor foi de 70 a 81 % nas águas da ETA de Tavira – pode-se concluir uma vez mais que, embora apresentando idênticos teores de MON, as

águas das duas ETAs variam muito significativamente na natureza dos seus compostos orgânicos, sendo a MON da ETA de Tavira a que aparentemente apresenta características mais próximas das que são típicas de água superficiais (e.g., clorofórmio é o THM predominante como subproduto da cloração).

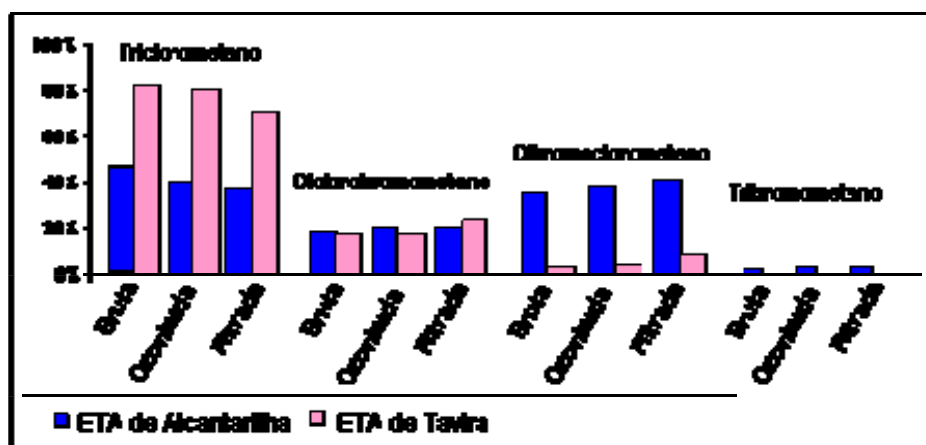


Figura 4-10. Contribuição percentual das diferentes espécies analisadas para o T THM formados.

Por outro lado, o facto dos produtos de reacção das águas de Alcantarilha apresentarem um menor teor relativo de clorofórmio e uma maior proporção ($55\% < 64\%$) de THM bromados, poderá reflectir a ocorrência de bromo a uma maior concentração nestas águas, apesar das respectivas ETAs terem disponibilizado resultados de ensaios analíticos que mostram que na data de colheita das amostras as concentrações de Br na água bruta de ambos os casos eram inferiores a $0,2 \mu\text{g/L}$.

O PFTHM específico (PFTHM/COD) apresenta-se como um outro parâmetro utilizado para evidenciar as diferenças existentes ao nível da MON das duas ETA. Ao longo do tratamento o PFTHM específico apresentou uma evolução diferente. Por um lado, na ETA de Alcantarilha o PFTHM aumenta no sentido do tratamento, na ETA de Tavira ocorreu precisamente o oposto, evidenciando assim a diferente natureza da MON existente na água das duas ETAs (Figura 4-11.).

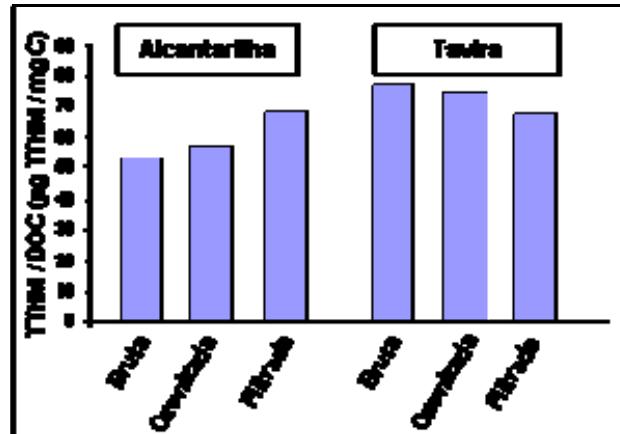


Figura 4-11. Potencial de formação de THM por unidade de carbono.

4.3.2 Formação de tri-halometanos para tempos de contacto de 1 e 8 horas

No estudo da evolução do decaimento do cloro (capítulo 4.2.) foram utilizadas concentrações de desinfectante e tempos de contacto (1 e 8 horas) que correspondem a valores da grandeza dose de cloro x tempo de contacto (CT) mais próximos dos que ocorrem nos sistemas de distribuição (e.g., 0,2 mg/L<[Cl]<2 mg/L.; t à escala de horas) do que os utilizados na determinação do PFTHM (8 a 10 mg/L, t=7 dias).

Durante este estudo foram analisadas as concentrações de THM formados às 1 e 8 h de experiência sob condições estáticas e com agitação. Os resultados obtidos para as experiências sob condições estáticas encontram-se descritos no Quadro 4-5.

As concentrações das espécies de THM formadas durante as 1 e 8 horas de contacto são relativamente baixas e nalguns casos próximas do respectivo limite de quantificação, podendo cair no domínio de incerteza (~20 %) do método analítico utilizado. Acresce que, dada a natureza volátil dos analitos, não é ainda de excluir a eventualidade de algumas perdas de THM durante a amostragem e análise. Dados os cuidados tomados (e.g., minimização dos tempos de amostragem da água em teste), acredita-se que tais perdas não foram de ordem a afectar a qualidade dos resultados obtidos de forma significativa.

Quadro 4-5. Concentração de THM formados, após 1 e 8 horas, em condições estáticas.

	ETA de Alcantarilha			ETA de Tavira		
	Após 1 hora de ensaio					
	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada
Triclorometano (µg/L)	<6	7	<6	11	6	<6
Diclorodimetilmetano (µg/L)	8	1	2	6	4	2
Clorodimetilmetano (µg/L)	10	2	3	2	2	2
Triclorometileno (µg/L)	4	1	2	<1	<1	<1
THM(µg/L)	20	11	7	19	11	4
	Após 8 horas de ensaio					
	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada
Triclorometano (µg/L)	<6	<6	<6	19	9	15
Diclorodimetilmetano (µg/L)	6	8	6	8	8	11
Clorodimetilmetano (µg/L)	7	12	10	4	4	6
Triclorometileno (µg/L)	3	8	11	<1	<1	2
THM(µg/L)	15	28	32	29	21	25

Em todas as amostras de água, os THM formados durante as 8 horas de contacto constituíram uma fracção significativa (14 a 35 %) do respectivo PFTHM, que, dada a grandeza dose de cloro x tempo de contacto (CT) utilizada na sua determinação pode ser tomado como uma boa e não conservadora medida das quantidades máximas de THM produzidas nas águas em estudo.

Acresce que, dos THM formados durante o curso da experiência (8 horas), uma elevada percentagem foi formada durante a primeira hora (Figura 4-12.), período que corresponde à primeira fase (fase rápida) de consumo de cloro, o que está de acordo com o entendimento predominante, que tem como também mais rápida a formação de THM na primeira fase de decaimento do cloro (Boccelli *et al.*, 2003). Excepto no caso da água bruta da ETA de Alcantarilha, nas restantes amostras, na 1ª hora da reacção, formaram-se entre 14 a 62% dos THM encontrados após 8 horas. Verificou-se ainda que a taxa de formação de THM, no final das 8 horas, apresenta valores de cerca de 4 µg/L/dia, muito inferiores aos encontrados no final da primeira hora. Em ambas as ETAs a água bruta é a amostra que apresenta uma maior percentagem de THM formados na 1ª hora, sendo de 62% no caso de Tavira e superior a 100% em Alcantarilha, o que poderá evidenciar a existência de uma maior quantidade de compostos precursores de THM existentes

inicialmente na água de origem. Ao longo do tratamento esses precursores vão sendo eliminados e verifica-se que, progressivamente, a percentagem de THMs formada no início da cloragem (após 1 hora) vai diminuindo.

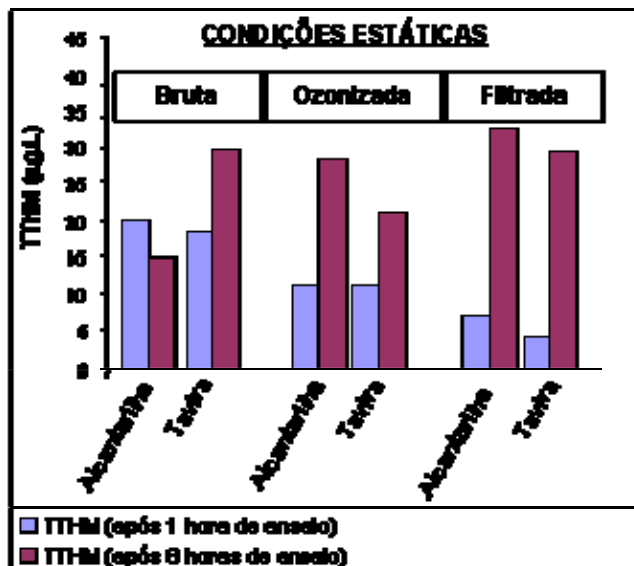


Figura 4-12. Concentração de THM totais, após 1 e 8 horas de contacto sob condições estáticas.

Os valores médios encontrados para o PFTHM das amostras de água da ETA de Tavira foram superiores aos observados para as da ETA de Alcantarilha em 37%. Embora em menor grau (5%), também as amostras da ETA de Tavira produziram um total de THM acima do que foi observado para as amostras da de Alcantarilha. Ainda no que se refere às concentrações relativas das diferentes espécies foi observada similaridade entre a especiação do PFTM de cada uma das águas das duas ETA – também nas águas de Alcantarilha os THM formados às oito horas eram predominantemente espécies com bromo, enquanto que nas água de Tavira o clorofórmio foi a espécie dominante.

4.3.3 Efeito da agitação na formação de tri-halometanos

Uma vez que, em todas as amostras estudadas, da agitação resultou um aumento da velocidade das reacções associadas ao consumo de cloro, que incluem as que são responsáveis pela produção de THM, e pondo a hipótese de que tal pode ter acontecido de modo selectivo ou pode ter influenciado a respectiva estequiometria, investigou-se o

efeito da agitação na formação de THM nas mesmas condições da experiência anteriormente descrita, mas aplicando um regime de agitação (700 R.P.M).

No Quadro 4-6 apresentam-se os resultados obtidos.

Quadro 4-6. Concentração de THM formados após 1 e 8 horas de contacto sob agitação.

	ETA de Alcantarilha			ETA de Távora		
	Após 1 hora de ensaio					
	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada
Triclorometano (µg/L)	46	46	46	11	46	46
Diclorobromometano (µg/L)	3	3	1	6	3	1
Clorobromoclorometano (µg/L)	4	6	2	2	2	1
Triclorometano (µg/L)	2	4	2	<1	<1	<1
TTHM (µg/L)	9	12	5	16	5	2
	Após 8 horas de ensaio					
	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada	Água bruta	Água ozonizada	Água filtrada
Triclorometano (µg/L)	46	46	46	11	46	19
Diclorobromometano (µg/L)	7	8	4	4	8	7
Clorobromoclorometano (µg/L)	14	14	14	1	4	6
Triclorometano (µg/L)	8	9	7	<1	<1	2
TTHM (µg/L)	27	32	25	16	13	27

Uma significativa influência da agitação na formação de THM foi evidente em praticamente todas as amostras de água estudadas. Contudo, este efeito foi diferente para as águas das duas ETAs.

Da aplicação de agitação às amostras de água da ETA de Alcantarilha resultaram efeitos de sentido diverso (Figura 4-13.). Estes consistiram numa redução significativa do TTHM formados na primeira hora de contacto nas amostras de água bruta (55%) e de água filtrada (28%), enquanto que neste período se assistiu a um pouco significativo aumento do TTHM formados na água ozonizada (8%). Por outro lado, durante as 8 horas de contacto a agitação conduziu ao incremento no TTHM formados na água bruta (44%) e na água ozonizada (12%), mas a um decréscimo dos produzidos na água filtrada (22%).

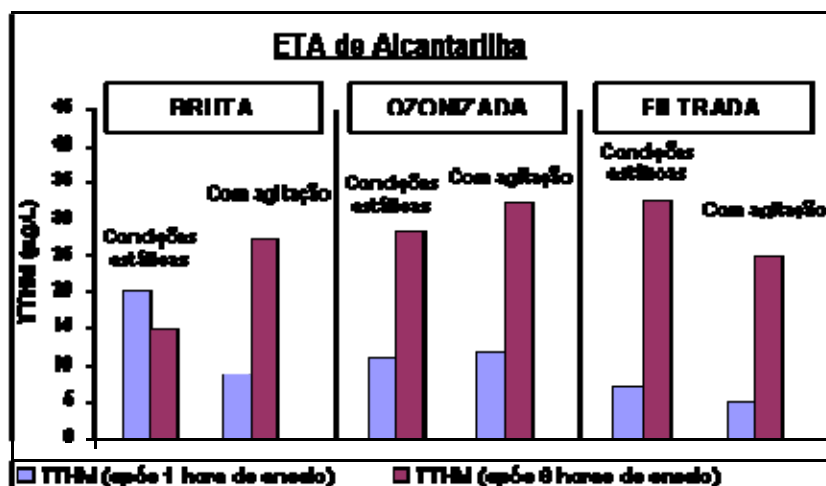


Figura 4-13. Efeito da agitação na formação de THM às 1 e 8 horas de contacto, nas amostras de água da ETA de Alcantarilha.

Com excepção da amostra de água bruta, em que, após 1 hora de ensaio, o efeito observado da agitação foi nulo, nas diferentes amostras de água de Tavira, da aplicação de um regime de mistura resultou uma redução na produção de THM às 1 e 8 horas de contacto (Figura 4-14.).

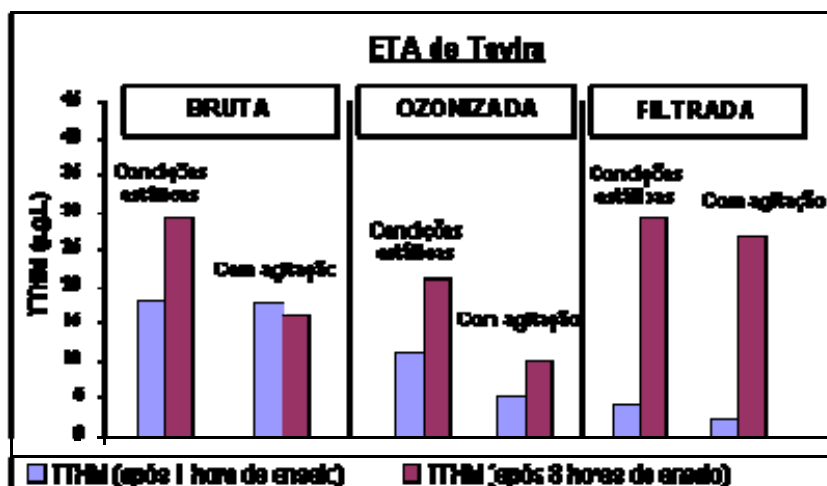


Figura 4-14. Efeito da agitação na formação de THM às 1 e 8 horas, nas amostras de água da ETA de Tavira.

Para as amostras colhidas à 1 hora de contacto não foram observadas diferenças na produção de THM na água bruta da ETA de Tavira sujeita a agitação. Mas, foi significativa a redução do TTHM resultante da aplicação de agitação à água ozonizada (54%) e à água filtrada (50%) desta ETA (Figura 4-14.).

Após 8 horas de contacto, assistiu-se a reduções significativas do valor de TTHM formados (35% em média), sendo esta redução de 45% na amostra de água bruta, de 52% na água ozonizada e de 7% na água filtrada (Figura 4-14.).

Da aplicação de agitação às amostras de água da ETA de Alcantarilha não resultaram variações significativas na especiação do TTHM formados nas diferentes amostras. Tal parece indicar que o efeito do regime de mistura (Figura 4-15.) teve uma intensidade similar sobre as diferentes reacções que foram responsáveis pela produção das espécies analisadas, que presumivelmente foram aceleradas nas taxas respectivas.

O mesmo não se passou com as diferentes amostras de água da ETA de Tavira. Nestas a agitação afectou a especiação do TTHM formados de modo diferente nos três tipos de água estudados (Figura 4-16.).

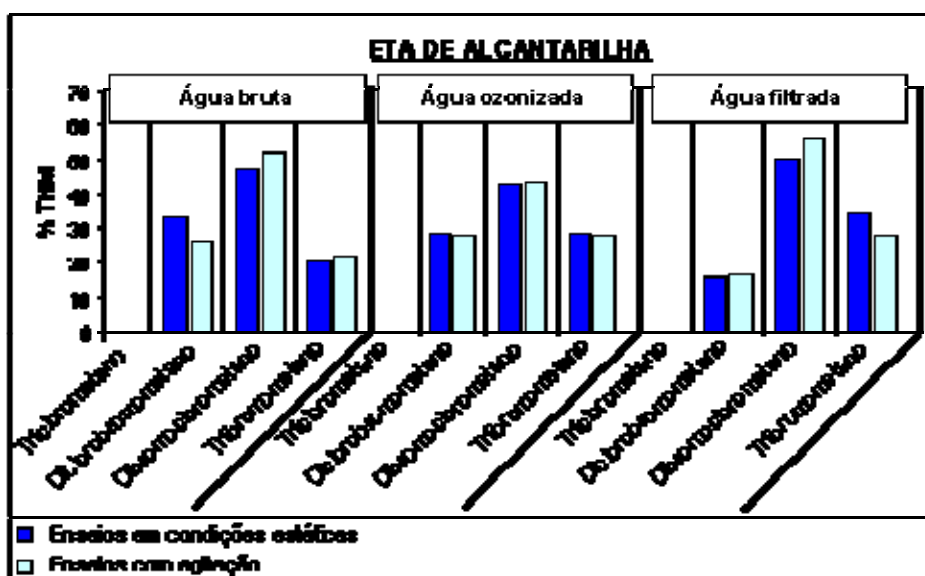


Figura 4-15. Contribuição percentual de cada espécie de THM formada, após 8 horas de contacto nas amostras de água da ETA de Alcantarilha.

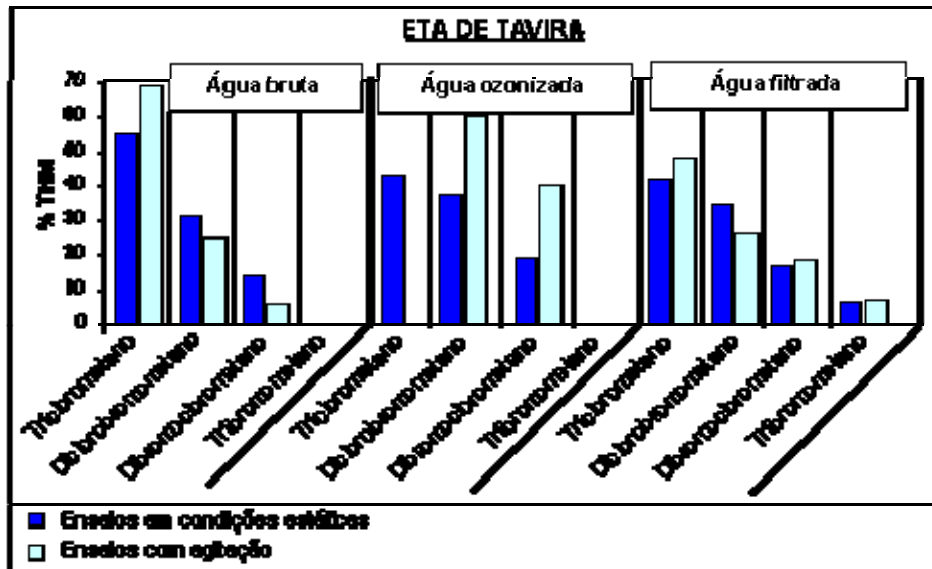


Figura 4-16. Contribuição percentual das espécies THM formadas após 8 horas de contacto, nas amostras de água da ETA de Tavira.

Na água bruta, da agitação resultou um aumento dos teores de clorofórmio e uma redução das espécies bromadas. Na água ozonizada, assistiu-se a uma redução total (100%) da formação de clorofórmio e a aumentos também significativos na produção de THM com bromo, excepto de tribromometano, que à semelhança do que aconteceu na água bruta não foi detectado. Na água filtrada os efeitos foram do mesmo tipo dos observados na água bruta, mas de menor intensidade – contudo neste tipo de água foi detectado tribromometano a níveis similares nas amostras agitadas e não agitadas.

Os resultados obtidos sugerem que a produção de THM em águas naturais e de processo é influenciada pelo regime de mistura da água. Para as amostras de água de Tavira, que nas diferentes experiências realizadas teve um comportamento mais próximo do que é geralmente descrito para o tipo de águas em consideração, da aplicação de um regime de mistura resultou uma redução muito significativa no TTHM formados, mesmo quando este foi concomitante a um aumento do consumo de cloro.

Em condições estáticas, a formação de THM correlaciona-se linearmente com o consumo de cloro (Clark, 1998; Bocelli *et al.*, 2003). Por outro lado a velocidade a que este consumo ocorre depende directamente da intensidade da turbulência (número de Reynolds) no seio da água (Menaia *et al.*, 2003; Loureiro, 2002). Mas, os resultados obtidos indicam que a relação entre o consumo de cloro e a concomitante formação de THM pode ser afectada pelo regime de mistura da água em cloragem. Nas amostras de

água de Tavira a um aumento do regime de mistura correspondeu mesmo uma diminuição na formação de THM.

Tomando as amostras de água de Tavira como tendo o comportamento mais comum às águas superficiais utilizadas na produção de água para consumo humano, o que é lícito face aos resultados obtidos e ao que se encontra publicado, parece ser possível diminuir a formação de THM nas operações de cloração e durante o transporte da água aplicando agitação ou aumentando a velocidade da água nas condutas de adução e distribuição.

Contudo, se tal pode ser interessante do ponto de vista do cumprimento pela indústria da água do que se encontra legislado (concentrações de THM na água), conclusões sobre uma possível redução dos teores em compostos organoclorados na água pela aplicação/intensificação do regime de mistura da água no tratamento e transporte seriam precipitadas, porquanto os THM constituem apenas uma fracção dos compostos organoclorados tóxicos formados nas reacções do cloro (Richardson, 2002).

Imprevisivelmente, não foi possível repetir os ensaios com novas amostras dos diferentes tipos de água em estudo. Tal comprometeu a possibilidade de tirar conclusões quantitativas sólidas sobre o efeito da agitação na produção de THM. Contudo, com excepção do verificado para a água bruta de Tavira, nos ensaios realizados com seis tipos diferentes de água, da aplicação de um regime de mistura resultam diferenças significativas na formação de THM nas diferentes águas. Assim, dadas as diferenças observadas em cinco de seis ensaios, parece poder ser inferido que existe realmente efeito do regime de mistura na formação de THM.

5 Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluir que nas reacções do cloro durante os processos de desinfecção de água para consumo humano:

1. à semelhança do que tinha sido demonstrado (Menaia *et al.*, 2003; Loureiro, 2002) para águas em que a MON é constituída por humatos comerciais, também em águas naturais a aplicação dum regime de mistura influencia significativamente a velocidade a que o cloro é consumido;
2. as taxas de consumo de cloro e a concomitante formação de THM podem diferir significativamente em função das propriedades das águas em tratamento ou transporte, particularmente das características da respectiva MON;
3. a aplicação de agitação às águas poderá influenciar a quantidade e a especiação dos THM formados durante a desinfecção.

Não foram encontrados na bibliografia disponível resultados relacionados com o efeito da agitação no consumo de cloro e produção de THM na desinfecção de águas (brutas e de processo) para consumo humano. Por esta razão os resultados obtidos são importantes tanto do ponto de vista científico como prático.

Contudo, é ainda necessário uma melhor compreensão das reacções e cinéticas do consumo do cloro e formação de organoclorados, antes que os resultados produzidos possam realmente ter efeitos práticos.

Em particular, é necessário produzir os conhecimentos que permitam relacionar as propriedades da MON (*e.g.*, COD, massa molecular, grupos funcionais) com o comportamento desta nas reacções com o cloro, nomeadamente com os teores e

espécies de subprodutos organoclorados (para além de THM) formados em condições estáticas e sob diferentes regimes de mistura.

Nesse sentido havia sido programada investigação a desenvolver no âmbito do presente trabalho, nomeadamente: i) a caracterização das massas moleculares predominantes na MON das águas em estudo por High-Performance-Size-Exclusion Chromatography (HPSEC), ii) a titulação dos principais grupos funcionais da MON das águas das duas ETAs por titulação, iii) a avaliação da hidrofobicidade relativa da respectiva MON, por determinação dos coeficientes de partição octanol/água e iv) a análise e identificação dos principais subprodutos halogenados da cloragem por cromatografia gasosa com detector de massa.

Esta investigação veio a ser iniciada mas foi interrompida antes que pudesse produzir os resultados em vista. O seu prosseguimento veio a ser comprometido pela impossibilidade de obter amostras de água com características próximas das das amostras inicialmente analisadas – devido a escassez de chuva e contrariamente ao que foi normal em anos anteriores, as barragens que abastecem as ETAs de Alcantarilha e Tavira deixaram de ter água suficiente para as alimentar, pelo que estas tiveram que recorrer a captações de água subterrânea. Contudo, é de salientar que a investigação programada mencionada anteriormente poderá ser realizada em trabalhos futuros.

6 Bibliografía

1. Amy, G., Bull, R., Craun, G.F., Pegram, R.A., Siddiqui, M. (2000) Disinfectants and disinfectant by-products. Published by World Health Organization. http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_216/en/
2. APHA, AWWA, WEF. 1998. Standards methods for the examination of water and wastewater. 20th ed.
3. Babcock, D.B. and Singer, P.C. (March 1979) Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. *Journal AWWA*; pp. 149-152
4. Berger, P.S., Clarck, R. M., Reasoner, D. J., 2000 Water, Drinking in *Encyclopedia of Microbiology*, Vol. 4, 2nd edition. Academic Press.
5. Blatchey III, E.R., Margetas, D. and Duggirala, R., 2003. Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination. *Water Research* 37, 4385-4394
6. Boccelli, D.L., Tryby, M.E.; Uber, J.G., Summers, R.S., 2003. A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions. *Water Research* 37, 2654-2666
7. Bursill, D., 2001. Drinking water treatment – understanding the processes and meeting the challenges. *Water Supply* 1 (1), 1-7
8. CDC (Centers for disease control and prevention). 2000. Surveillance for waterborne-disease outbreaks-United States, 1997-1998. *Morbidity and Mortality Weekly Report* 49, 1-35
<http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/ss4904a1.htm>
9. Chang, E.E., Chiang, P.-C., Ko, Y.-W., Lan, W.-H., 2001. Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products. *Chemosphere* 44, 1231-1236
10. Chang, C.-N., Ma, Y.-S., Zing, F.-F., 2002. Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation. *Chemosphere* 46, 21-30
11. Chiang, P.-C., Chang, E.E., Liang, C.H., 2002. NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes. *Chemosphere* 46, 929-936

12. Chin, Y.-P., Aiken, G.R., O'Loughlin, E., 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. & Technol.* 28(11), 1853-1858
13. Chu, H.P., Wong, J.H.C., Li, X.Y., 2002. Trihalomethane formation potentials of organic pollutants in wastewater discharge. *Water Science Technology* 46(11-12), 401-406
14. Clark, R.M., 1998. Chlorine demand and TTHM formation kinetics: a second-order model. *Journal of Environmental Engineering*. January 1998, 16- 24
15. Clement, J. A., 1999. Overview of american disinfectant residual practices. *J Water SRT-Aqua*. 48(2), pp. 59-63
16. Cowman, G.A. and Singer, P.C., 1996. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances. *Environ. Sci. & Technol.* 30(1), 16-24
17. Croué, J.P. What information can we obtain on bulk NOM characteristics using isolation proCOTols? – Proceedings of “Utilization of NOM characteristics to improve process selection and performance - Workshop results”. Berlin, 9-12 Outubro 2001, 42-44.
18. Donnermais, M. M. and Blatchley, E. R., 2003. Disinfection efficacy of organic chloramines. *Water research* 37, 1557-1570
19. EPA Guidance Manual. 1999a. Microbial and disinfection byproduct rules simultaneous compliance guidance manual. EPA/815/R-99/011.
20. EPA Guidance Manual. 1999b. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. EPA/815/R-99/014.
21. EPA. 1997. Research plan for microbial pathogens and disinfection by-products in drinking water
22. Farren, E., 2003. Reducing trihalomethane concentrations by using chloramines as a disinfectant. *Tese de Mestrado*, Faculty of the Worcester Polytechnic Institute
23. Frimmel, F.H., Jahnel, J.B. Formation of haloforms in drinking water. in *The handbook of environmental chemistry*, Vol.5, Part G:1-19; 2003
24. Gallard, H., Gunten, U.v., 2002a. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research* 36, 65-74
25. Gallard, H., Gunten, U.v., 2002b. Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform. *Environ. Sci. & Technol.* 36(5), 884-890
26. Gang, D., Clevenger, T.E., Banerji, S.K., 2003. Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size. *Journal of Hazardous Materials* A96, 1-12

27. Hallam, N.B., Hua, F., West, J.R., Forster, C.F., Simms, J., 2003. Bulk decay of chlorine in water distribution systems. *Journal of Water Resources Planning and Management*, Jan/Feb 2003, 78-81
28. Hanna, J.V., Johnson, W.D., Quezada, R.A., Wilson, M.A., Xiao-Qiao, L., 1991. Characterization of aquatic humic substances before and after chlorination. *Environ. Sci. & Technol.* 25 (6), 1180-1184
29. Hautala, K., Peuravuori, J., Pihlaja, K., 2000. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research* 34 (1), 246-258
30. Her, N., Amy, G., Foss, D., Cho, J., 2002. Variations of molecular weight estimation by HP-Size exclusion chromatography with UVA versus online COD detection. *Environ. Sci. & Technol.* 36 (15), 3393-3399
31. IWSA. The practice of chlorination: application, efficacy, problems and alternatives. 1997. The blue pages.
32. Kalbitz, K., Geyer, S., Geyer, W., 2000. A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. *Chemosphere* 40, 1305-1312
33. Kitis, M., Karanfil, T., Kilduff, J. E., Wigton, A., 2001. The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and its relation to specific ultraviolet absorbance. *Water Science and Technology* 43(2), 9-16
34. Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A., Kilduff, J. E., 2002. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation. *Water Research* 36, 3834-3848
35. Kitis, M., Karanfil, T., Kilduff, J. E., 2004. The reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation. *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 28, 167-179
36. Korshin, G.V., Benjamin, M.M., Sletten, R.S., 1997. Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination. *Water Research* 31(7), 1643-1650
37. Larson, R.A., Rockwell, A.L., 1979. Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environ. Sci. & Technol.* 13(3), 325-329
38. Liang, L., Singer, P.C., 2003. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environ. Sci. & Technol.* 37(13), 2920-2928
39. Loureiro, D., 2002. A influência dos regimes transitórios em parâmetros característicos hidráulicos e de qualidade da água. *Tese de Mestrado*, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
40. Margolin, A. B., 1996. Control of microorganisms in source water and drinking water *in* Water Microbiology in Public Health.

41. Marhaba, T.F., Van, D., 2000. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* A74, 133-147
42. Maurice, P.A., Pullin, M.J., Cabaniss, S.E., Zhou, Q., Namjesnik-Dejanovic, K., Aiken, G.R., 2002. A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples. *Water Research* 36 (9), 2357-2371
43. Menaia, J., Coelho, S.T., Lopes, A., Fonte, E., Palma, J., 2003. Dependency of bulk chlorine decay rates on flow velocity in water distribution networks. *Water Supply*, Vol. 3(1-2), 209-214
44. Montgomery, J. M., 1985. Water treatment principles and design. Wiley interscience.
45. Müller, U., 1998. THM in distribution systems. Proceedings of "Specialized conference on drinking water distribution with or without disinfectant residual". Mulheim, 28-30 Novembro 1998, pp. XV1-XV13.
46. Nikolaou, A.D., Kostopoulou, M.N., Lekkas, T.D., 1999. Organic by-products of drinking water chlorination. *Global Nest: the Int. J.* 1(3), 143-156
47. Nikolaou, A.D., Golfinopoulos, S.K., Kostopoulou, M.N., Lekkas, T.D., 2000. Decomposition of dihaloacetonitriles in water solutions and fortified drinking water samples. *Chemosphere* 41, 1149-1154
48. Nikolaou, A.D., Golfinopoulos, S.K., Lekkas, T.D., 2002. Formation of organic by-products during the chlorination of natural waters. *J. Environ. Monit.* 4, 910-916
49. Nissinen, T.K., Miettinen, I.T., Martikainen, P.J., Vartiainen, T., 2001. Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters. *Chemosphere* 45, 865-873
50. Palacios, M., Pampillón, J. F., Rodríguez, M., 2000. Organohalogenated compounds levels in chlorinated drinking waters and current compliance with quality standards throughout the European Union. *Water Research* 34(3), 1002-1016
51. Peters, C.J., Young, R.J., Perry, R., 1980. Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic materials. *Environ. Sci. & Technol.* 14(11), 1391-1395
52. Peuravuori, J., Pihlaja, K., 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta* 337, 133-149
53. Pourmoghaddas, H., Stevens, A. A., 1995. Relationship between trihalomethanes and haloacetic acids with total organic halogen during chlorination. *Water Research* 29, 2059-2062
54. Powell, J.C., West, J.R., Hallam, N.B., Forster, C.F., Simms, J., 2000a. Performance of various kinetic models for chlorine decay. *Journal of Water Resources Planning and Management*. Jan/Feb 2000, 13 – 20

55. Powell, J.C., Hallam, N.B., West, J.R., Forster, C.F., Simms, J., 2000b. Factors which control bulk chlorine decay rates. *Water Research* 34(1), 117-126
56. Reckhow, D.A., Singer, P.C., Malcolm, R.L., 1990. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. *Environ. Sci. & Technol.* 24(11), 1655-1664
57. Richardson, S.D., 1998. Drinking water disinfection by-products in Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. John Wiley & Sons, Inc.
58. Richardson, S. D., 2002. The role of GC-MS and LC-MS in the discovery of drinking water disinfection by-products. *J Environ. Monit.* Vol. 4, 1-9
59. Richardson, S. D., Simmons, J. E., Rice, G., 2002. Disinfection by-products: the next generation. *Environ. Sci. & Technol.*, 198-205
60. Rodriguez, M.J., Sérodes, J.-B., Levallois, P., 2004. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Water Research* 38, 4367-4382
61. Siddiqui, M.S., Amy, G.L., Murphy, B.D., 1997. Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research* 31(12), 3098-3106
62. Singer, P. C., 1999. Humic substances as precursors for potencial harmful disinfection by-products. *Water Science Technology* 40(9), 25-30
63. Stevens, A.A., Slocum, C.J., Seeger, D.R., Robeck, G.G., 1976. Chlorination of organics in drinking water. *Jour. AWWA* 68 (11), 615-620
64. Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. Organic carbon; some aspects of its origin, composition, and fate. in *Aquatic Chemistry* 2nd ed. John Wiley & Sons. EUA
65. Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczyk-Stanislawiak, U., Nawrocki, J., 2004. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research* 38, 547-558
66. Teixeira, M., 2001. Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano. *Tese de Mestrado*, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa
67. Thorsen, T., 1999. Membrane filtration of humic substances – state of the art. *Water Science Technology*. 40(9), 105-112
68. Vieira, P., Coelho, S.T., 2000. Decaimento do cloro em sistemas de distribuição de água para consumo humano. *Anais do 5º Congresso da Água* (em CD-Rom), 25-29 Outubro, Lisboa, Portugal
69. Vuorio, E., Vahala, R., Rintala, J., Laukkanen, R., 1998. The evaluation of drinking water treatment performed with HPSEC. *Environment International* 24 (5/6), 617-623
70. Walker, I., 2003. Chloramination – future best practice for the water industry? *Water21*, 53-55

71. Westerhoff, P., Reckhow, D., Amy, G., Chowdhury, Z., 2002. Mechanistic-based Disinfectant and Disinfectant By-Product Models. Final Report USEPA Grant # R 826831-01-0
72. Westerhoff, P., Chao, P., Mash, H., 2004. Reactivity of organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Water Research* 38, 1502-1513
73. White, D.M., Garland, D.S., Narr, J., Woolard, C.R., 2003. Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies. *Water Research* 37, 939-947
74. Williams, D. T., LeBel, G. L., Benoit, F. M., 1997. Disinfection by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere* 34 (2), 299-316
75. Wu, W.W. and Chadik, P.A., October 1998. Effect of bromide ion on haloacetic acid formation during chlorination of Biscayne aquifer water. *Journal of environmental engineering*, 932-938